

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JHONATAS ANTONELLI

AVALIAÇÃO DO QUOCIENTE DE RISCO DE MICROPOLUENTES DE ORIGEM
URBANA E RURAL NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PIRAÍ-PR

CURITIBA

2019

JHONATAS ANTONELLI

AVALIAÇÃO DO QUOCIENTE DE RISCO DE MICROPOLUENTES DE ORIGEM
URBANA E RURAL NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PIRAÍ-PR

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, área de concentração em Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo.

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A634a

Antonelli, Jhonatas

Avaliação do quociente de risco de micropoluentes de origem urbana e rural na bacia hidrográfica do Rio Piraí-PR [recurso eletrônico] / Jhonatas Antonelli. – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2019.

Orientador: Júlio César Rodrigues de Azevedo .

1. Resíduos agrícola. 2. Resíduos de animais. 3. Defensivos agrícolas. 4. Fármacos. 5. Água – Poluição. 6. Piraí, Rio (PR) . I. Universidade Federal do Paraná. II. Azevedo, Júlio César Rodrigues de. III. Título.

CDD: 628.746

Bibliotecário: Elías Barbosa da Silva CRB-9/1894




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL - 40001016021P0


TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **JHONATAS ANTONELLI**, intitulada: **AValiação DO QUOCIENTE DE RISCO DE MICROPOLUENTES DE ORIGEM URBANA E RURAL NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PIRAÍ -PR**, sob orientação do Prof. Dr. JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de Doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 30 de Outubro de 2019.


JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Presidente da Banca Examinadora


MIGUEL MANSUR AISSE
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


CLEBER ANTONIO LINDINO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ)


GILMAR SILVERIO DA SILVA
Avaliador Externo (INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DO MARANHÃO)


ALINNE MIZUKAWA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL - 40001016021P0

ATA Nº 48

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA TESE PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL.


No dia trinta de outubro de dois mil e dezenove às 14:00 horas, na sala CEHPAR, Centro Politécnico do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa da tese do doutorando **JHONATAS ANTONELLI**, intitulada : **AVALIAÇÃO DO QUOCIENTE DE RISCO DE MICROPOLUENTES DE ORIGEM URBANA E RURAL NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PIRAÍ -PR**, sob orientação do Prof. Dr. JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Paraná em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL foi constituída pelos seguintes Membros: JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ), GILMAR SILVERIO DA SILVA (INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO MARANHÃO), MIGUEL MANSUR AISSE (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), ALINNE MIZUKAWA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), CLEBER ANTONIO LINDINO (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela Aprovação. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga do título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

Observações:

Os professores Gilmar Silverio da Silva e Cleber Antonio Lindino participaram via skype.


Curitiba, 30 de Outubro de 2019.


JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Presidente da Banca Examinadora


GILMAR SILVERIO DA SILVA
Avaliador Externo (INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DO MARANHÃO)


MIGUEL MANSUR AISSE
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


ALINNE MIZUKAWA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


CLEBER ANTONIO LINDINO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO
PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a minha família, por todo apoio e incentivo. Em especial a minha mãe Ana, meu pai Nilso, meu irmão Maycon e a minha sobrinha Ana Beatriz.

Ao meu orientador, Prof. Júlio César Rodrigues de Azevedo, por disponibilizar seu apoio, recursos e tempo durante todo esse período de formação.

Aos meus colegas e amigos do LEAQUA pelo apoio nas coletas e análises. Em especial a Gabriela, Taís, Fran, Luana, Barbara, Rafael e Mônica.

Aos meus colegas/família que tive o prazer de dividir um Lar, com muitas conversas apoios e festas. Especialmente Gabriela, Leandro, Paula, Bruno e Carolina.

A todos os amigos que tive o prazer fazer durante meu período no PPGERHA, os quais convivi, ri e aprendi muito, e em especial ao César, Gabs, Ju, João, Mizu, Leandro Stival, Bruna, Cinthia, Tabs, Andy, Paula, Leandro Avila, Ellen, Ricardo, David, Carolina, Jean, Willan, Bruno, Karoline e Luciane. Em especial a Gabriela Reichert e Júliana Leithold que sempre estiveram ao meu lado me incentivando e consolando.

Aos professores e funcionários do PPGERHA pelo conhecimento transmitidos e auxílio para a conclusão do trabalho. Em especial ao professor Cristovão, por toda a força e incentivo na conclusão da minha pesquisa.

À UFPR e UTFPR pelos recursos e instalações essenciais para a realização desse trabalho. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa concedida.

Não poderia deixar de agradecer a umas das pessoas mais importantes que eu tive o prazer de conhecer. Uma pessoa que me deu muito amor, carinho, apoio, calma e incentivo durante um dos períodos mais difíceis desta jornada, minha namorada e atual esposa Gabriela Sales, que eu amo muito.

RESUMO

A degradação ambiental causada por atividades de origem antropogênica tem crescido demasiadamente nos últimos anos. As principais causas dessa intensificação são o aumento da população e do consumo e, consequentemente, dos setores de produção (agropecuária e indústria). Em relação à produção agropecuária, há a preocupação com a possibilidade de contaminação do solo e corpos hídricos, pelo uso de defensivos agrícolas, fármacos, hormônios, antibióticos, produtos de cuidado pessoal, entre outras substâncias. Os centros urbanos também são responsáveis pelo aporte desses contaminantes nos compartimentos ambientais, sobretudo com a descarga de efluentes domésticos brutos ou oriundos das estações de tratamento de esgoto. Esses compostos, denominados de micropoluentes ou contaminantes emergentes, só puderam ser quantificados com metodologias e equipamentos mais recente. Para investigar a presença e riscos desses poluentes no meio ambiente, foi efetuado um monitoramento no rio Pirai, situado entre os municípios de Pirai do Sul e Castro, no estado do Paraná. Para tanto, foram realizadas 4 campanhas de campo, nas quais foram obtidas amostras em 10 pontos, para análise de 37 compostos emergentes pertencentes a diferentes classes (anti-inflamatórios, antimicrobianos, hormônios sexuais e agroquímicos). A extração dos compostos foi utilizada em fase sólida, sendo a determinação feita em cromatografia líquida com detector de arranjo de diodos, e em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Relacionando os resultados do monitoramento com os dados de concentração letal encontrado na literatura, foi possível calcular o quociente de risco total (QRt) em cada um dos pontos estudados. Os resultados demonstraram elevado QRt para as coletas 1, 2 e 4. Apesar do perímetro urbano ter sido a região com maior contribuição para o elevado QRt, áreas agrícolas e a presença de grandes indústrias também contribuíram significativamente no resultado desse indicador. Outro fator que influenciou os resultados foi a pluviosidade, que quando muito elevada, diminuía consideravelmente a concentração dos poluentes no rio. Desse modo, o QRt se mostrou uma excelente ferramenta para avaliação de danos ambientais causados por micropoluentes. Contudo, é importante que se faça o monitoramento do maior número de compostos possível, a fim de se obter um valor de QRt próximo da realidade.

Palavras-chave: Resíduos da pecuária. Defensivos agrícolas. Fármacos. Produtos de cuidado pessoal. Análise de risco.

ABSTRACT

Environmental degradation caused by activities of anthropogenic origin has grown excessively in recent years. The main causes of this intensification are the increase in population and consumption and, consequently, in the production sectors (agriculture and industry). Regarding agricultural production, there is concern about the possibility of contamination of soil and water bodies, by the use of pesticides, drugs, hormones, antibiotics, personal care products, among other substances. Urban centers are also responsible for bringing these contaminants into the environmental compartments, especially with the discharge of raw domestic effluents or from sewage treatment plants. These compounds, called micro-pollutants or emerging contaminants, could only be quantified with the latest methodologies and equipment. In order to investigate the presence and risks of these pollutants in the environment, a monitoring was carried out in the Pirai river, located between the municipalities of Pirai do Sul and Castro, in the state of Paraná. For this, 4 field campaigns were carried out, in which samples were obtained at 10 points, for analysis of 37 emerging compounds belonging to different classes (anti-inflammatory, antimicrobial, sex hormones and agrochemicals). The extraction of the compounds was used in solid phase, being determined in liquid chromatography with diode array detector, and in gas chromatography coupled with mass spectrometry. Relating the monitoring results to the lethal concentration data found in the literature, it was possible to calculate the total risk quotient (tRQ) at each of the studied points. The results showed high QRt for collections 1, 2 and 4. Although the urban perimeter was the region with the greatest contribution to the high QRt, agricultural areas and the presence of large industries also contributed significantly to the result of this indicator. Another factor that influenced the results was the pluovias, which when very high, considerably reduced the concentration of pollutants in the river. Thus, the QRt proved to be an excellent tool for assessing environmental damage caused by micro pollutants. However, it is important to monitor as many compounds as possible in order to obtain a close to reality tRQ value.

Keywords: Livestock residues. Pesticides. Drugs. Personal Care Products. Risk analysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	USO DO SOLO E LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE PIRAÍ DO SUL	51
FIGURA 2.	USO DO SOLO E LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE CASTRO	53
FIGURA 3.	IMAGEM DA BACIA DO RIO PIRAÍ OBTIDA POR MEIO DO SOFTWARE ARCGIS 10.1	55
FIGURA 4.	USO DO SOLO NOS MUNICÍPIOS DE CASTRO E PIRAÍ DO SUL.....	59
FIGURA 5.	PONTO DE COLETA 1, 2 E 3 NO RIO PIRAÍ A MONTANTE DO PERIMETRO URBANO	60
FIGURA 6.	PONTOS DE COLETA 4, 5 E 6 NO RIO PIRAÍ INSERIDOS NO PERIMETRO URBANO	61
FIGURA 7.	PONTOS DE COLETA 7, 8, 9 E 10 NO RIO PIRAÍ LOCALIZADOS A JUSANTE DO PERIMETRO URBANO	62
FIGURA 8.	PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES DA ÁGUA E SEDIMENTO.....	66
FIGURA 9.	TAXA DE RECUPERAÇÃO DOS MICROPOLUENTES EM ÁGUA EM %.....	74
FIGURA 10.	TAXA DE RECUPERAÇÃO DOS MICROPOLUENTES EM SEDIMENTO EM %	75
FIGURA 11.	VARIAÇÃO INTRA-DIA DA ANÁLISE DOS MICROPOLUENTES APRESENTADA EM %	76
FIGURA 12.	VARIAÇÃO INTER-DIA DA ANÁLISE DOS MICROPOLUENTES APRESENTADA EM %	77
FIGURA 13.	VALORES DE pH DAS AMOSTRAS NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ	81
FIGURA 14.	RESULTADO DE TURBIDEZ NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ	82
FIGURA 15.	RESULTADO OD (mg L^{-1}) NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ.....	83
FIGURA 16.	RESULTADOS DO NITROGÊNIO AMONÍACAL (mg L^{-1}) NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ.....	85
FIGURA 17.	RESULTADOS DE NITROGÊNIO NITRATO (mg L^{-1}) NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ	86
FIGURA 18.	RESULTADO NITROGÊNIO NITRITO (mg L^{-1}) EM PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ	88
FIGURA 19.	RESULTADO ORTOFOSFATO (mg L^{-1}) NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ	89
FIGURA 20.	DADO DE PRECIPITAÇÃO VS CONCENTRAÇÃO DE CAFEINA (mg L^{-1}).....	92
FIGURA 21.	QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS AGROQUÍMICOS.....	95
FIGURA 22.	QUOCIENTE DE RISCO PARA <i>DAPHNIA</i> NA CLASSE DOS AGROQUÍMICOS.	96
FIGURA 23.	QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGA VERDE NA CLASSE DOS AGROQUÍMICOS.	97
FIGURA 24.	QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS ANTIBIÓTICOS.....	100
FIGURA 25.	QUOCIENTE DE RISCO PARA <i>DAPHNIA</i> NA CLASSE DOS ANTIBIÓTICOS DE MICROPOLIENTES	101
FIGURA 26.	QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGA VERDE NA CLASSE DOS ANTIBIÓTICOS DE MICROPOLIENTES	102

FIGURA 27.	QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS HORMÔNIOS DE MICROPOLIENTES	106
FIGURA 28.	QUOCIENTE DE RISCO PARA <i>DAPHNIA</i> NA CLASSE DOS HORMÔNIOS DE MICROPOLIENTES	106
FIGURA 29.	QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGA VERDE NA CLASSE DOS HORMÔNIOS DE MICROPOLIENTES	107
FIGURA 30.	QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES, <i>DAPHNIA</i> E ALGA VERDE NA CLASSE DOS ANTI-INFLAMATÓRIOS DE MICROPOLIENTES	111
FIGURA 31.	QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS BETA BLOQUEADORES DE MICROPOLIENTES	114
FIGURA 32.	QUOCIENTE DE RISCO PARA <i>DAPHNIA</i> NA CLASSE DOS BETA BLOQUEADORES DE MICROPOLIENTES	115
FIGURA 33.	QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGAS VERDES NA CLASSE DOS BETA BLOQUEADORES DE MICROPOLIENTES	115
FIGURA 34.	QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DE MICROPOLIENTES	119
FIGURA 35.	QUOCIENTE DE RISCO PARA <i>DAPHNIA</i> NA CLASSE DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DE MICROPOLIENTES	120
FIGURA 36.	QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGA VERDE NA CLASSE DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DE MICROPOLIENTES	120
FIGURA 37.	QUOCIENTE DE RISCO TOTAL, COLETA 1	122
FIGURA 38.	QUOCIENTE DE RISCO TOTAL, COLETA 2	123
FIGURA 39.	QUOCIENTE DE RISCO TOTAL, COLETA 3	124
FIGURA 40.	QUOCIENTE DE RISCO TOTAL, COLETA 4	125
FIGURA 41.	DADOS DE PRECIPITAÇÃO VS QUOCIENTE DE RISCO TOTAL (QRt)	125

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	CARACTERÍSTICAS FÍSICO E QUÍMICAS DOS AGROQUÍMICOS ESTUDADOS.....	28
TABELA 2.	CARACTERÍSTICA QUÍMICAS E FÍSICAS DOS ANTIBIÓTICOS ESTUDADOS.....	31
TABELA 3.	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS HORMÔNIOS ESTUDADOS	34
TABELA 4.	CARACTERISTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS ANTI-INFLAMATÓRIOS ESTUDADOS	35
TABELA 5.	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS B-BLOQUEADORES ESTUDADOS	37
TABELA 6.	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS REGULADORES LIPÍDICOS ESTUDADOS	38
TABELA 7.	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO TRICLOSAN.....	40
TABELA 8.	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS PARABENOS ESTUDADOS.....	41
TABELA 9.	CARACTERÍSTICAS FÍSICA E QUÍMICA DA CAFEÍNA	43
TABELA 10.	CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE ÁGUA DOCE ESTABELECIDOS PELA CONAMA 357.....	47
TABELA 11.	CARACTERISTICAS DE HABITANTES E DE PRODUÇÃO DO SETOR RURAL NOS MUNICÍPIOS DE PIRAÍ DO SUL E CASTRO.....	50
TABELA 12.	CONSUMO DE ÁGUA NAS PRINCIPAIS INDUSTRIAS NA BACIA DO RIO PIRAÍ.....	56
TABELA 13.	VAZÕES MÁXIMAS E MÍNIMAS DO RIO PIRAÍ.....	59
TABELA 14.	DATA DE COLETAS DAS AMOSTRAS E QUANTIDADE DE PONTOS AMOSTRADOS	63
TABELA 15.	ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NAS AMOSTRAS LÍQUIDAS.	65
TABELA 16.	ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NO SEDIMENTO.	65
TABELA 17.	PARÂMETROS DE ANÁLISE NO CG	70
TABELA 18.	PARÂMETROS DE ANÁLISE CLAE	71
TABELA 19.	EQUAÇÃO DA RETA, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO E ANGULAR.....	72
TABELA 20.	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO, LIMITE DE DETECÇÃO E INTERVALO DE TRABALHO EM mg L^{-1}	74
TABELA 21.	CONCENTRAÇÃO LETAL (CL50) DE ACORDO COM ECOSAR	79
TABELA 22.	CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA (mg L^{-1}) EM ANÁLISES DE ÁGUA DO RIO PIRAÍ ...	91
TABELA 23.	CONCENTRAÇÃO DE AGROQUÍMICOS (mg L^{-1}) EM ÁGUA NO RIO PIRAÍ	94
TABELA 24.	CONCENTRAÇÃO ANTIBIÓTICOS (mg L^{-1}) EM ÁGUA DO RIO PIRAÍ.....	99
TABELA 25.	CONCENTRAÇÃO HORMÔNIOS (mg L^{-1}) EM ÁGUA DO RIO PIRAÍ	104
TABELA 26.	CONCENTRAÇÃO ANTI-INFLAMATÓRIO (mg L^{-1}) EM ÁGUA	110
TABELA 27.	CONCENTRAÇÃO ANTI-HIPERTENSIVO (mg L^{-1}) EM ÁGUA DO RIO PIRAÍ	113
TABELA 28.	CONCENTRAÇÃO PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL (mg L^{-1}) EM ÁGUA DO RIO PIRAÍ	117
TABELA 29.	CORRELAÇÃO QUOCIENTE DE RISCO TOTAL COM DEMAIS ANÁLISES.....	126
TABELA 30.	CONCENTRAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO	128
TABELA 31.	CONCENTRAÇÃO HORMÔNIOS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO	130

TABELA 32.	CONCENTRAÇÃO ANTI-INFLAMATÓRIOS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO	133
TABELA 33.	CONCENTRAÇÃO BETA-BLOQUEADORES ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO	135
TABELA 34.	CONCENTRAÇÃO PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO ..	137
TABELA 35.	CONCENTRAÇÃO CAFEÍNA ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO	138

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
AMPA	Ácido Aminometilfosfônico
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS	Ácido salicílico
AAS	Ácido acetilsalicílico
ATP	Adenosina Trifosfato
BCB	Banco Central do Brasil
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamina
BUP	Butilparabeno
BZP	Benzilparabeno
CAF	Cafeína
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CE50	Concentração efetiva média
CG	Cromatografia Gasosa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLX	Cloroxina
CL50	Concentração letal Média
CNL	Colestan-3-one
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CPL	Coprostanol
CPSE	Concentração Previsivelmente Sem Efeito
CTF	Cetoprofeno
DCF	Diclofenaco
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifenildicloroetileno
DLN	Dieldrin
DHS	Departamento de Hidráulica e Saneamento
DTC	Dicloreto de Difenilestanho
E1	Estrona

E2	Estradiol
EE2	Etinilestradiol
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
ETL	Estigmasterol
ETP	Etilparabeno
EU	<i>European Union</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FNP	Fenoprofeno
FNF	Fenofibrato
FMI	Fundo Monetário Internacional
GFZ	Gemfibrozila
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBU	Ibuprofeno
IDS	Indicador de Desenvolvimento Sustentável
IPARDES	Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social
IPNI	<i>International Plant Nutrition Institute</i>
LEAQUA	Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
METP	Metilparabeno
MTL	Metoprolol
NDL	Nadolol
NPX	Naproxeno
NRC	<i>National Research Council</i>
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
PET	Polietileno tereftalato
pH	Potencial Hidrogeniônico
PCT	Paracetamol
PIB	Produto Interno Bruto
MM	Massa Molecular
PRG	Progesterona
PRL	Propranolol

PROP	Propilparabeno
RENAME	Relação Nacional de Medicamentos Essenciais
RPM	Rotação Por Minuto
SLF	Sulfametazol
TLS	Tilosina
TMCS	Trimetil clorosilano
TRC	Triclosan
UFPR	Universidade Federal do Paraná
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
VNC	Vancomicina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	HIPÓTESE	20
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	AGROPECUÁRIA NO BRASIL E NO PARANÁ	22
3.1.1	Pecuária no Brasil e no Paraná	23
3.1.2	Agricultura no Brasil e no Paraná	25
3.2	FÁRMACOS	28
3.2.1	Antibióticos	29
3.2.2	Hormônios	33
3.2.3	Anti-inflamatórios	35
3.2.4	β -bloqueadores	36
3.2.5	Reguladores lipídicos	37
3.3	PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL	39
3.4	CAFEÍNA	42
3.5	MONITORAMENTO AMBIENTAL	43
3.5.1	Monitoramento ambiental das características físicas e químicos da água	43
3.5.2	Monitoramento ambiental de micropoluentes	44
3.5.3	Legislação ambiental	46
3.6	AValiação DE RISCO AMBIENTAL	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	ÁREA DE ESTUDO	49
4.1.1	Município de Castro	52
4.1.2	Caracterização da microbacia do rio Pirai	54
4.1.3	Uso da água do rio Pirai	55
4.1.4	Pontos de coleta	57
4.2	AMOSTRAGEM	63
4.2.1	Preparo das vidrarias e materiais das coletas	64
4.3	PADRÕES E REAGENTES UTILIZADOS	64
4.4	PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS ANALISADOS NA ÁGUA	65

4.5	PARÂMETROS QUÍMICOS ANALISADOS NO SEDIMENTO.....	65
4.6	METODOLOGIA PARA EXTRAÇÃO DE EMERGENTES	66
4.6.1	Extração dos contaminantes emergentes da água.....	66
4.6.2	Extração dos contaminantes emergentes do sedimento	67
4.7	DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA PARA ANÁLISE DOS COMPOSTOS EMERGENTES.....	68
4.7.1	Metodologia de análise em CG	68
4.7.2	Metodologia de análise em CLAE	69
4.8	PARÂMETROS DE MÉRITO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DOS CONTAMINANTES EMERGENTES EM CG E CLAE.....	69
4.8.1	Seletividade	70
4.8.2	Linearidade e sensibilidade	71
4.8.3	Limites de detecção e quantificação.....	72
4.8.4	Exatidão.....	73
4.8.5	Precisão	76
4.9	ANÁLISE DE RISCO	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1	PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	80
5.1.1	pH.....	80
5.1.2	Turbidez.....	81
5.1.3	Oxigênio dissolvido.....	83
5.2	NUTRIENTES EM ÁGUA	84
5.2.1	Nitrogênio amoniacal	84
5.2.2	Nitrogênio nitrato	86
5.2.3	Nitrogênio nitrito.....	87
5.2.4	Ortofosfato.....	89
5.3	MICROPOLUENTES EM ÁGUA.....	90
5.3.1	Cafeína.....	90
5.3.2	Agroquímicos	92
5.3.2.1	Quociente de risco ambiental para agroquímicos.....	95
5.3.3	Antibióticos	98
5.3.3.1	Quociente de risco ambiental para antibióticos.....	100
5.3.4	Hormônios.....	103
5.3.4.1	Quociente de risco ambiental para hormônios	105

5.3.5	Anti-inflamatórios	108
5.3.5.1	Quociente de risco ambiental para anti-inflamatórios.....	111
5.3.6	β -bloqueadores	112
5.3.6.1	Quociente de risco ambiental para β -bloqueadores.....	114
5.3.7	Produtos de cuidado pessoal.....	116
5.3.7.1	Quociente de risco ambiental para produtos de cuidado pessoal	118
5.4	ANÁLISE DE RISCO TOTAL EM ÁGUA	121
5.5	MICROPOLUENTES EM SEDIMENTO	127
5.5.1	Agroquímicos	127
5.5.2	Antibióticos	127
5.5.3	Hormônios.....	129
5.5.4	Anti-inflamatórios	132
5.5.5	β -bloqueadores	134
5.5.6	Produtos de cuidado pessoal.....	136
5.5.7	Cafeína.....	138
6.	CONCLUSÕES	140
	REFERÊNCIAS	143

1 INTRODUÇÃO

A revolução industrial, aliada ao crescimento econômico, social e cultural, resultou no aumento e melhora da qualidade de vida da população. Com isso, a sociedade passou a exigir maiores quantidades de alimentos e produtos que proporcionassem mais conforto. Isso fez com que as indústrias investissem na ampliação e eficiência da produção (CAPUTO; MELO, 2009), além do avanço no setor agropecuário, com o desenvolvimento de produtos sintéticos. Tais produtos referem-se a defensivos agrícolas, fármacos, hormônios, antibióticos, produtos de cuidado pessoal, entre outras substâncias com finalidades diversas. Quando entram em contato com o meio ambiente, contudo, podem levar à sua degradação com o desequilíbrio do ecossistema, sendo chamados, assim, de micropoluentes (ZAMBERLAN *et al.*, 2014). Embora muitos desses contaminantes sejam frequentemente denominados “emergentes”, a maioria já está presente no ambiente há muitos anos, porém, sem detecção anterior devido à falta de sensibilidade dos instrumentos analíticos utilizados (RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Algumas dessas substâncias podem influenciar a variabilidade genética, com consequente redução da biodiversidade e, no pior cenário, a extinção de espécies (BICKHAM, 2000). Certas substâncias possuem efeito nocivo aos seres vivos mesmo em baixas concentrações, apresentando seus efeitos de maneiras mais sutis, por exemplo, por meio de desregulação endócrina (SILVA *et al.*, 2018). Uma das características de maior preocupação de alguns micropoluentes é a capacidade de permanecerem na cadeia trófica (RICHARDSON; KIMURA, 2017). Desse modo, podem causar prejuízos à saúde humana, contudo, os efeitos mais evidentes são observados no ecossistema aquático, como em comunidades bentônicas, fitoplanctônicas, de protozoários e crustáceos (CLAESSENS *et al.*, 2013; COUNIHAN *et al.*, 2014; NILSEN *et al.*, 2014; JULIANO *et al.*, 2017).

Os antibióticos são um exemplo de micropoluentes que podem causar grandes prejuízos ao meio ambiente, já que podem instigar o surgimento de micro-organismos resistentes, além de provocarem alteração da biota aquática e do solo (GRENNI *et al.*, 2018). Esses compostos têm sido detectados em diferentes matrizes ambientais, Hirsch *et al.* (1999), por exemplo, constatou a presença de antibióticos em águas residuais de uma estação de tratamento de esgoto (ETE). Nos resíduos da indústria os micropoluentes podem ser os mais variados, dependendo muito da atividade exercida. Com relação às indústrias do setor alimentício, especificamente, a principal contaminação é por meio de compostos orgânicos (NUNES *et al.*, 2017).

Na pecuária os principais resíduos gerados são fezes e urina dos animais, que podem apresentar contaminação por alguns fármacos, como antibióticos. Já na agricultura, a maior preocupação é com a contaminação da água e solo por agroquímicos (CHANG *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2018). Esses defensivos agrícolas são utilizados para eliminar pragas que possam prejudicar a produção agrícola. Entretanto, o seu uso indiscriminado pode causar prejuízos à plantas aquáticas, peixes, aves e insetos (MAHMOOD *et al.*, 2016). Os fertilizantes também são substâncias amplamente utilizadas na agricultura. Quando aplicados de forma inadequada, podem facilmente serem lixiviados até os corpos hídricos, resultando no desequilíbrio da concentração de nutrientes e, com isso, viabilizando a eutrofização do sistemas aquáticos (KHAN, 2015).

Além dos micropoluentes da agricultura e pecuária, pode-se citar ainda os contaminantes emergentes encontrados em resíduos domésticos, como é o caso das substâncias associadas a fármacos e produtos de cuidado pessoal e higiene (WANG *et al.*, 2018). Destacam-se os hormônios femininos, antibióticos, anti-inflamatórios, β -bloqueadores, parabenos e o triclosan (LUO *et al.*, 2014; PESSOA *et al.*, 2014), além da elevada carga orgânica e de nutrientes (PEREIRA; GARCIA, 2017). A exposição a algumas dessas substâncias detectadas no esgoto doméstico pode causar efeitos negativos à saúde humana, animal e ao ecossistema, como é o caso dos parabenos, que são uma classe de produtos amplamente utilizados em produtos de beleza, higiene pessoal, alimentos e fármacos. Apesar de muitos estudos associarem o câncer de mama ao consumo de parabenos, não há evidências claras de seus efeitos no corpo humano (KARPUZOGLU *et al.*, 2016). Porém, estudos realizados por Yamamoto *et al.* (2011) concluem que a contaminação por parabenos pode causar alterações no sistema endócrino de peixes, além de efeitos nocivos a *Daphnia*.

A contaminação ambiental por micropoluentes é uma realidade comprovada por inúmeros profissionais. Contudo, quantificação da contaminação por si só não representa o risco que tais substâncias podem proporcionar ao ecossistema. Sendo assim, é necessário conduzir avaliações de risco ecológico para cada composto. Uma poderosa ferramenta que pode ser utilizada na determinação do risco ecológico de micropoluentes é o quociente de risco (QR), que faz suposições ao risco relacionadas à exposição de micropoluentes e seus efeitos. (GARBER, 2014). A utilização do QR já se mostrou eficaz e proporcionou resultados satisfatórios em trabalhos, como o de Mizukawa (2016), que analisou o QR em rios de Curitiba e região metropolitana. Musee (2018) avaliou o QR de compostos associados a produtos de higiene pessoal nas águas de um rio localizado na África do Sul.

Desse modo, o objetivo desse trabalho foi estudar e monitorar algumas das classes de poluentes mais utilizadas pela sociedade. O monitoramento ocorre inicialmente pelo desenvolvimento de uma nova metodologia para análise em CLAE e a adaptação de uma metodologia para análise em CG. Os resultados encontrados no monitoramento foram utilizados para o cálculo do quociente de risco ambiental, que se baseou em dados colhidos em levantamento bibliográfico. Dessa maneira, foi possível antecipar possíveis impactos causados pela presença dessas substâncias, além de determinar os locais com maior risco ambiental. A escolha da área de estudo, o rio Piraí, deu-se devido a sua complexidade, recebe aporte de resíduos agrícolas, pecuários, urbanos e industriais. O rio Piraí está localizado no estado do Paraná, entre os municípios de Piraí do Sul e Castro.

1.1 HIPÓTESE

O Quociente de Risco (QR) é um parâmetro que pode auxiliar na avaliação de impacto ambiental de cada um dos setores da economia (agropecuária, industrial e urbana).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa tese foi analisar o impacto ambiental da atividade agropecuária, industrial e do meio urbano no rio Piraí, localizado no município de Piraí do Sul, realizando o monitoramento e avaliação de risco ambiental de agroquímicos, antibióticos, fármacos, hormônios e produtos de cuidado pessoal, por meio da estimativa do quociente de risco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Adaptar e validar uma metodologia em cromatografia gasosa que possa quantificar, com confiança analítica, o maior número de substâncias em matrizes de águas superficiais e sedimentos;
- ii. Desenvolver e validar uma metodologia em cromatografia líquida de alta eficiência, a fim de quantificar de maneira confiável compostos da classe dos antibióticos, em matrizes de águas superficiais e sedimentos;
- iii. Avaliar a contaminação ambiental no rio Piraí, localizado no município de Piraí do Sul, utilizando parâmetros físicos e químicos;
- iv. Monitorar a variação temporal de hormônios, fármacos e agroquímicos no corpo hídrico estudado;
- v. Estimar possíveis efeitos dos compostos emergentes estudados no ecossistema aquático do rio Piraí, utilizando avaliação de risco por meio do uso do quociente de risco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A poluição sucede-se desde o início da civilização (HONG *et al.*, 1996). Períodos anteriores à revolução industrial foram marcados, principalmente, por mudanças dos sistemas naturais, com desmatamento, em virtude da agricultura. Já na época da transição para novos processos de manufatura, a sociedade concentrou-se, majoritariamente, em centros urbanos e os impactos ambientais convergiram para a poluição do ar, devido à queima de combustíveis fósseis, e para a contaminação de rios, por poluentes orgânicos na forma de esgoto, provocando doenças em humanos e animais (SHIFRIN, 2014).

No cenário atual, infelizmente, houve a intensificação da degradação dos compartimentos da biosfera (atmosfera, hidrosfera e litosfera), não só com o aumento da população, mas também do consumo *per capita* e pelos setores de produção. Para atender as necessidades domésticas, industriais e da agricultura, diferentes substâncias orgânicas foram sintetizadas, utilizadas na fabricação de uma série de produtos, incluindo pesticidas, plásticos e retardantes de chama (RHIND, 2009). As novas substâncias, que incluem compostos orgânicos halogenados, ftalatos, alquilfenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), foram classificados como micropoluentes (COLBORN *et al.*, 1993).

3.1 AGROPECUÁRIA NO BRASIL E NO PARANÁ

O Brasil é um país em desenvolvimento com uma população aproximada de 206 milhões de habitantes, dos quais 15% estão concentrados nas áreas rurais (IBGE, 2016a). De acordo com o Fundo Monetário Internacional (FMI), em 2015, o Brasil foi a nona economia do mundo, com produto interno bruto de aproximadamente R\$ 6 trilhões. Um dos principais setores da economia brasileira é o agronegócio, que em 2015 respondeu por 21,5% da economia nacional. O setor totalizou R\$ 1.268 bilhões, sendo R\$ 867,16 bilhões (68,4%) provenientes da agricultura e R\$ 401,04 bilhões (31,6%) da pecuária. Em 2016, o agronegócio brasileiro participou com 45,9% do valor da Balança comercial, evidenciando a importância do setor para o país (MAPA, 2017).

No início do século XX, a produção agropecuária do país teve sua base caracterizada pelo uso intensivo de trabalho humano e de tração animal. Na agricultura foi utilizado, basicamente, a adubação orgânica e rotação de culturas. Porém, essa realidade vem se alterando com a especialização do setor, já que cada vez mais têm-se empregado técnicas não tradicionais, como o aprimoramento genético de plantas e animais, uso de insumos biológicos, agroquímicos e fármacos (BACCARIN, 2011). A utilização dessas novas tecnologias e substâncias ficou

conhecida como Modernização Agropecuária, fato este que resultou no aumento da produtividade por área cultivada e por unidade animal. Consequentemente, ocorreu a elevação no consumo de insumos agrícolas e pecuários, gerando mais resíduos (BALSAN, 2006).

3.1.1 Pecuária no Brasil e no Paraná

A pecuária brasileira é um dos setores que mais vem crescendo nos últimos 10 anos, com uma média de 4,5% ao ano, destaca-se a avicultura, suinocultura e criação de gado de corte (IBGE, 2016b). Esse crescimento foi resultado, em parte, de investimentos na agricultura familiar, que em muitos casos tem a criação de animais como principal fonte de renda (GUILHOTO *et al.*, 2007). O agronegócio é um dos principais setores na geração de emprego, sendo responsável direta ou indiretamente por mais de 37% dos empregos no Brasil no ano de 2015 (MAPA, 2016).

De acordo com o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA, 2013), no ano de 2012 o Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio teve um aumento de 4,45% quando comparado com o ano anterior, sendo que na pecuária o crescimento foi de 11,66%. Em contrapartida, o PIB do Brasil cresceu apenas 2,3% neste ano, sendo o agronegócio um dos principais responsáveis por esta elevação (IBGE, 2016a).

No Paraná, o agronegócio responde por aproximadamente 50% do PIB, 60% das exportações e 50% dos empregos com carteira assinada. Apesar desse estado possuir apenas 2% da área territorial do Brasil, ele é responsável por 20% da produção agropecuária do país, sendo os principais ramos voltados para a piscicultura, avicultura e suinocultura. (IBGE, 2018).

O Brasil consumiu em 2014 cerca de 1,7 milhões de toneladas de pescados, porém teve uma produção de apenas 0,685 milhões de toneladas, o que destaca a necessidade de maiores investimentos e pesquisas neste setor. De acordo com Ostrensky *et al.* (2008), a piscicultura continental está concentrada na produção de tilápias, pacu, carpas e peixes redondos, como o tambaqui e o tambacu. Em 2015, a produção total de peixes da piscicultura brasileira foi de 483,24 mil toneladas, sendo 1,5% maior que no ano anterior. As regiões que apresentaram maior crescimento foram o Norte (6,2%), Sudeste (12,7%) e Sul (13,1%). O Nordeste e o Centro-Oeste, contudo, registraram quedas de 4,7% e 19,7%, respectivamente (IBGE, 2016a).

O Paraná assumiu a segunda posição na piscicultura continental, com a produção de 76,5 mil toneladas no ano de 2015, com aumento de aproximadamente 10% quando comparada à produção do ano anterior. De toda a produção de peixe, mais de 80% foi de tilápia (IBGE,

2016a). A piscicultura no Paraná é realizada por meio de duas metodologias, tanque rede ou tanque escavado, dependendo da estrutura disponível. O tanque rede é indicado para represas, lagos e rios profundos (SANDOVAL *et al.*, 2013). Já o tanque escavado é adequado para imóveis rurais em que são feitas escavações com dimensões menores que 1,00 ha, utilizando, normalmente, mão de obra familiar e integrada às cooperativas (FARIA *et al.*, 2013).

Em 2015, a produção brasileira de carne suína teve um crescimento de aproximadamente 4,95% em relação ao ano anterior, com produção superior a 41,3 milhões de cabeças, resultando em mais de 3,643 milhões de toneladas de carne (ABPA, 2016). Em 2013, o Brasil foi o quarto maior produtor e exportador de carne de suínos no mundo, ficando atrás apenas da China que teve uma produção acima de 54,9 milhões de toneladas, União Europeia com 20,1 milhões e Estados Unidos com 8,7 milhões (USDA, 2017). O Paraná se destacou como terceiro maior produtor nacional de carne suína no ano de 2015, abatendo 7,134 milhões de cabeças de suíno. O resultado foi aproximadamente 542,29 mil toneladas de carne, valor 6,14% maior que no ano de 2014 (IBGE, 2016a).

De acordo com Mendes (2014), em 2013 a avicultura foi um dos setores mais importantes da pecuária brasileira. O segmento respondeu por aproximadamente 1,5% do PIB brasileiro, com geração de mais de 5 milhões de empregos diretos e indiretos. Em 2013, o Brasil foi o maior exportador de carne de frango do mundo, em torno de 40%, com cerca de 3,9 milhões de toneladas exportadas, o que resultou na entrada de mais de 8,9 bilhões de dólares. Em 2014, a produção mundial de carne de frango foi superior a 86,077 milhões de toneladas. O Brasil se destacou como terceiro maior produtor, com 12,691 milhões de toneladas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos com 17,254 milhões de toneladas, e da China com 13 milhões de toneladas (ABPA, 2015). De acordo com o IBGE (2016a), o Brasil abateu aproximadamente 4,5 bilhões de cabeças de frango no ano de 2015, produção 13% maior do que no ano de 2012. O Paraná se sobressaiu como maior produtor de frango do Brasil, com 1,44 bilhões de cabeças abatidas no ano de 2015, representando 32% de toda a produção nacional.

Na pecuária, em alguns casos, são utilizadas substâncias como antibióticos e hormônios, que possibilitam a ampliação da conversão alimentar e melhora na qualidade da carne. Na agricultura são utilizados agroquímicos, que inibem o crescimento de plantas indesejadas, a proliferação de insetos e de doenças, que poderiam comprometer a qualidade e volume de produção. A utilização destes compostos, quando manejadas de maneira inadequada podem causar prejuízos ambientais.

Para a pecuária, um dos principais problemas é a geração de quantidades significativas de resíduos, que na maioria dos casos são aplicados no solo, visando à reciclagem de nutrientes,

obtendo-se assim uma opção para os fertilizantes. Porém, a contaminação por antibióticos nesse tipo de resíduo podem provocar problemas ambientais, como o surgimento de genes de resistência a antibióticos (LIU *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2016) e perturbações na biossíntese (PACÁKOVÁ *et al.*, 2009).

De acordo com MAPA (2016b), a produção média de resíduo na suinocultura no período de engorda é de 7 kg por dia, dos quais 4,9 kg é composto de esterco e urina. O período de engorda de um suíno dura em média 95 dias e a produção média de resíduo neste período é de aproximadamente 665 kg por cabeça. A produção de resíduos da suinocultura no Brasil, no ano de 2015, pode ser estimada em mais de 27 milhões de toneladas, sendo o Paraná responsável por aproximadamente 4,75 milhões de toneladas e os municípios de Castro e Piraí do Sul por mais de 170 mil toneladas.

A produção de frango de corte gera um resíduo conhecido como cama de aviário. De acordo com Malone (1992), cada frango produz em média 1,7kg de cama de aviário durante o período de engorda. Sendo assim é possível estimar a produção de resíduo da avicultura. Em 2015, foi produzido no Brasil aproximadamente 7,65 milhões de toneladas de resíduo, sendo o Paraná responsável por aproximadamente 2,38 milhões de toneladas, e os municípios de Piraí do Sul e Castro 14,8 mil toneladas.

A forma mais comum de tratamento dos resíduos da suinocultura é utilizando lagoas de estabilização, com tempo de permanência podendo variar de 30 a 45 dias. Porém, produtores raramente utilizam sistemas de tratamento adequado para os resíduos, sendo realizado um processo de manejo para aproveitamento ou simplesmente distribuição dos dejetos no solo (MAPA, 2016). Em relação à cama de aviário, a principal destinação é sua aplicação direta no solo. Por ser um resíduo rico em nitrogênio, o reaproveitamento deste material pode ser utilizado como substituto aos fertilizantes químicos.

3.1.2 Agricultura no Brasil e no Paraná

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, com produção, no ano de 2015, de 209,7 milhões de toneladas de cereais, leguminosas e oleaginosas. No mesmo ano, a área colhida foi de 57,6 milhões de hectares, que representa 6,76% do território nacional. O arroz, o milho e a soja são as três principais culturas deste grupo, com cerca de 92,4% da produção de grãos e 87,9% da área colhida. As regiões com maior produção foram a Centro-Oeste, com 40,8%, seguida pela região Sul, com 39,7% da produção nacional. Juntas, as duas regiões produziram aproximadamente 147,9 milhões de toneladas de cereais, leguminosas e

oleaginosas (IBGE, 2016b). Em 2016, o Paraná foi o segundo maior produtor de grãos, representando 19,3% da produção nacional, ficando atrás apenas do Mato Grosso, com 23,9% (IBGE, 2016a).

Para alcançar índices satisfatórios de produção, o setor agropecuário investe no uso de tecnologias e insumos. Na agricultura os principais insumos consumidos são os fertilizantes e os agroquímicos, que são aplicados com o objetivo de corrigir o solo para adaptá-lo à cultura desejável, ampliando a produção por área e evitando perdas para pragas.

Os agroquímicos são substâncias que podem ser utilizadas como herbicida (GALLI; MONEZUMA, 2005), inseticida (D'AMATO *et al.*, 2002) ou na regulação do crescimento de plantas (BUSER *et al.*, 1998). De acordo com a Lei dos Agrotóxicos nº 7.802, de 1989, os agrotóxicos podem ser definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação de seres vivos considerados nocivos. Estas substâncias e produtos podem ser empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Elevadas concentrações de agroquímicos estão associadas a vários problemas ambientais e de saúde humana. No entanto, apesar de serem substâncias utilizadas há décadas, os seus efeitos ainda não são claros. Os avanços tecnológicos permitiram uma análise mais precisa e detalhada, mas ainda existem limites técnicos e econômicos para avaliação dos seus impactos (GARCIA; ALVES, 2005), gerando incertezas e dados insuficientes para uma análise de risco dos seus efeitos no ecossistema. Quando dispersados no meio ambiente os agrotóxicos podem contaminar a água, o solo e os alimentos. Uma das maiores preocupações no meio científico é com a persistência destes compostos no ambiente e nas cadeias tróficas, pois podem assim prejudicar a reprodução e manutenção do ecossistema (KRÜGER, 2009). Além do composto original, existe também a preocupação com os metabólitos que, em alguns casos, podem ser mais persistentes (COX, 1998) e tóxicos que o composto inicial (COLBORN *et al.*, 1993; WILLIAMS *et al.*, 2000; IGBEDIOH, 2010;).

A presença de agroquímicos em corpos hídricos é uma preocupação entre os pesquisadores. Diversos autores afirmam ter detectado a presença destas substâncias em ambientes aquáticos (BUSER *et al.*, 1998; WERNER, *et al.*, 2008; NUNES, 2010; BROX *et al.*, 2016). Alguns compostos são encontrados distantes do seu local de lançamento, demonstrando persistência e capacidade de permanecer na cadeia trófica (AMELSVOORT *et*

al., 2009; GOBBO, 2016). Alguns agroquímicos possuem alta toxicidade para o ecossistema aquático (CLEUVERS, 2003), porém nem sempre seus efeitos são imediatos, podendo apresentar toxicidade crônica em algumas espécies de animais (ATSDR, 2002a), o que resulta na diminuição da diversidade de microrganismos, inclusive os que são responsáveis pela fixação do nitrogênio no solo (TUFFI *et al.*, 2008; ZOBIOLE *et al.*, 2011). A toxicidade dos agroquímicos em ambientes aquáticos depende de alguns fatores, como temperatura e pH, no qual seus efeitos são variados, podendo atuar no sistema nervoso central, causando paralisia, convulsões e morte, além de interagir com o sistema reprodutivo podendo resultar em infertilidade e também como promotor de tumores (ATSDR, 2002b).

De acordo com Kibria (2016), resíduos de pesticidas podem entrar no meio ambiente como resultado da aplicação, escoamento superficial, derramamentos ou descargas e por lixiviação ou poeira do solo. Efeitos nocivos podem advir da aplicação ou utilização não adequada, resultando na morte de peixes e contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Os seres humanos podem ser expostos a resíduos de pesticidas de maneira indireta, por meio da água e alimentos contaminados ou de forma direta durante a aplicação (BISWAS *et al.*, 2014). Os efeitos na saúde pela exposição a pesticidas por longo prazo incluem câncer e outros tumores, danos no cérebro e sistema nervoso, defeitos de nascença, abortos espontâneos, infertilidade, esterilidade masculina e outros problemas reprodutivos (WIMALAWANSA; WIMALAWANSA, 2014).

De acordo com Carneiro (2015), em 2008 o Brasil passou a ser o maior consumidor de agrotóxicos do mundo. Em 2015, o país consumiu 477.792 toneladas de agrotóxicos, sendo a região Sudeste a maior consumidora por área cultivada, com consumo superior a 8,82 kg ha⁻¹, seguido pela Centro-Oeste com 6,55 kg ha⁻¹ e a Sul com 5,65 kg ha⁻¹ (IBGE, 2016a). Em 2010, o mercado brasileiro de agrotóxicos movimentou aproximadamente R\$ 23,5 bilhões, representando cerca de 19% do mercado global (CARNEIRO, 2015). Em 2011, houve um aumento de 16,3% das vendas, alcançando R\$ 27,4 bilhões. As culturas que mais consumiram agrotóxicos foram soja, milho, algodão e cana-de-açúcar, que representam 80% do total das vendas do setor (SINDAG, 2010). Em 2015, o Paraná foi o terceiro maior consumidor de agrotóxicos do Brasil, com 55.133 toneladas, ficando atrás apenas do Mato Grosso com 71.202 toneladas e São Paulo com 82.796 toneladas. O Paraná consumiu aproximadamente 5,5 kg ha⁻¹, cerca de 11,54% de todo agrotóxico comercializado no Brasil e representando 14,5% da área plantada em 2015 (IDS, 2016).

As substâncias associadas a classe dos agroquímicos que serão estudadas nesse trabalho são: diclorodifeniltricloroetano (DDT), diclorodifenildicloroetileno (DDE),

diclorodifenildicloroetano (DDD) e dieldrin (DLN). Os agroquímicos estudados nesse trabalho (Tabela 1) são inseticidas organoclorados desenvolvidos entre 1940 e 1950. Devido ao Kow acima de 4,5, considerado elevado (SAMUEL; EMMANUEL, 2006), possuem baixa solubilidade em água e elevada capacidade de ser absorvido em matéria orgânica, no solo e sedimento, além de poderem ser facilmente acumulados em organismos vivos.

TABELA 1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO E QUÍMICAS DOS AGROQUÍMICOS ESTUDADOS

Composto	Formula molecular	Nº CAS	MM	Kow	T
DDT	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂	50-29-3	354,49	6,91	367,95
DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	72-55-9	318,01	6,51	363,29
DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	72-54-8	320,05	6,02	366,75
DLN	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O ₁	60-57-1	380,91	5,4	340,17

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar (g mol⁻¹); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T (°C) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

Outros insumos muito utilizados para ampliação da produção agrícola são os fertilizantes, porém quando aplicados de forma incorreta podem causar prejuízos ambientais. Os fertilizantes mais utilizados na agricultura são os nitrogenados, fosfatados e potássicos, que constituem a mistura NPK (DIAS; FERNANDES, 2006). Os fertilizantes são um dos insumos mais caros para o produtor rural, correspondendo a uma parcela entre 25 a 35% de todo o custo do plantio (ANDA, 2017). Por este motivo, muitos produtores recorrem a utilização de produtos de menor custo, os chamados adubos orgânicos, que são produzidos a partir de resíduo animal e/ou vegetal.

Em 2016, os fertilizantes mais utilizados no Brasil foram à base de fósforo (com consumo de 11,7 milhões de toneladas), nitrogênio (8,256 milhões de toneladas) e potássio (8,071 milhões de toneladas). O país consumiu 31,4 milhões de toneladas de fertilizantes, sendo o quarto maior consumidor mundial. Desse total mais de 22,35 milhões de toneladas são oriundas de importação e 8,22 milhões de toneladas fabricação nacional (ANDA, 2017). De acordo com Instituto Internacional de Nutrição de Plantas (IPNI) (2017), em 2016 o Paraná foi o segundo estado brasileiro com maior consumo de fertilizantes, consumindo aproximadamente 3,9 milhões de toneladas, com média aproximada de 400 kg por hectare.

3.2 FÁRMACOS

A palavra fármaco deriva do grego e pode significar tanto veneno quanto remédio, podendo referindo-se a droga ou medicamento. Entretanto, o uso do termo correto é de

substância química conhecida que possui propriedades farmacológicas (KAWANO *et al.*, 2006). Os fármacos se popularizaram rapidamente e a utilização de substâncias para tratamento de doenças ou algum tipo de desconforto vem se tornando cada vez mais rotineiro. De acordo com Melo *et al.* (2006), o consumo de medicamentos pelos brasileiros teve um crescimento considerável após a década de 1970, com a criação da RENAME (Relação Nacional de Medicamentos Essenciais), que possibilitou que a população mais carente tivesse acesso a alguns medicamentos básicos. Além da sua utilização como medicamento para tratamento terapêutico humano, também são empregados no tratamento em animais, tanto no combate de patógenos, como para finalidades de uma melhor conversão alimentar (MELO *et al.*, 2006).

A forma mais comum de produção de animais para abate é por meio de convênios dos produtores com frigoríficos, que fornecem os animais em sua fase inicial de crescimento e a ração necessária para o desenvolvimento do animal até a fase final. Em contrapartida, o produtor entra com a estrutura, água e a mão de obra. O faturamento do produtor depende da conversão alimentar do animal, portanto uma conversão elevada é desejada a fim de que o faturamento seja mais atraente. Uma das formas mais comuns utilizadas para ampliar a conversão alimentar é por meio de aditivos na ração animal, com destaque para os antibióticos (MELO *et al.*, 2006).

3.2.1 Antibióticos

Os antibióticos são uma classe de medicamentos já conhecida há mais de 90 anos. As pesquisas relacionadas aos antibióticos tiveram início em 1928, quando Fleming descobriu o efeito bactericida de um fungo *Penicillium* que havia crescido numa placa de Petri esquecida (DIAS *et al.*, 2010). Os tratamentos farmacológicos das infecções tiveram início, contudo, apenas em 1936 com a utilização clínica humana de sulfamidas. Na década de 1970, a expectativa de vida aumentou em 8 anos, resultado atribuído principalmente ao tratamento com antibióticos (BENGTSSON, 2006). Além da utilização em humanos, os antibióticos também são amplamente utilizados da produção animal (PADILHA, 2000).

O crescimento e desenvolvimento dos animais dependem de uma série de fatores, como: manejo, nutrição, sanidade, genética e ambiência (HECK, 2009; DOUGLAS *et al.*, 2015). Uma das razões que podem afetar de forma relevante a produção animal são infecções, causadas principalmente pelo manejo inadequado. A fim de prevenir infecções causadas por microrganismos, são aplicadas pequenas doses de antibióticos à ração do animal. Os antibióticos atuam no intestino, selecionando a microflora intestinal e eliminando

microrganismos produtores de toxinas que possam prejudicar o organismo hospedeiro. Em geral, o uso de antibióticos na alimentação de animais pode melhorar, em torno de 10%, o ganho de peso e a conversão alimentar dos animais. (PADILHA, 2000). A melhora da conversão alimentar diminui o tempo necessário para o abate (COLLIER *et al.*, 2003; BOSI *et al.*, 2011; GAVIOLI *et al.*, 2013).

A capacidade de absorção do antibiótico pelo animal depende do medicamento utilizado. De acordo com Burch (2003) e Barcellos *et al.* (2007), para a suinocultura são aplicados em média 28 mg de antibiótico por kg de ração animal. Deste montante, o organismo animal absorve aproximadamente 52% e o restante eliminado nas fezes e urina. Para a avicultura, são aplicados em média 10 mg de antibiótico por kg de ração (MACHINSKI JUNIOR *et al.*, 2005; MENDES *et al.*, 2013), sendo que a absorção dos antibióticos pelo animal pode ser considerada nula (DIBNER; RICHARDS, 2005).

Em geral, os antibióticos administrados não são plenamente metabolizados pelo organismo animal, podendo, em alguns casos, possuir uma taxa de metabolismo menor do que 20% (BOXALL, 2004). Alguns desses compostos são de difícil degradação e podem ser facilmente arrastados para cursos de água, podendo causar grandes prejuízos ambientais, como é abordado nos trabalhos realizados por Sarmah *et al.* (2006) e Kemper (2008).

A quantidade de antibiótico utilizada no alimento varia em relação a cada agente antimicrobiano. No Brasil, a aplicação de antibióticos na alimentação animal é definida pelas normas de inspeção e fiscalização de produtos destinados à alimentação animal, contidas na Lei nº 6.198, de 26 de dezembro de 1974. Esta lei define que as normas para uso de aditivos na alimentação animal devem seguir a resolução da FDA (Code of Federal Regulations, Title 21) dos Estados Unidos e do “Compendium of Medicating Ingredient Brochures”, todos referenciados no NRC (National Research Council, 1998).

De acordo com Boeckel *et al.* (2015), no ano de 2010, a utilização de antibióticos na alimentação animal em todo o mundo foi de 61.151 toneladas. O Brasil é o terceiro maior consumidor de antibióticos para este fim, com 9% do consumo mundial, ou seja, mais de 5.500 toneladas. A previsão para 2030 é que o consumo de antibióticos na alimentação animal seja superior a 105 mil toneladas no mundo e 8.400 toneladas no Brasil.

Apesar de os antibióticos não estarem entre os fármacos mais consumidos pela população no Brasil, são uma das classes de medicamentos mais importantes. Na medicina humana os antibióticos são utilizados principalmente no combate e prevenção de infecções (REGITANO *et al.*, 2010). Devido ao uso abusivo e incorreto de antibióticos no Brasil, a ANVISA elaborou uma série de restrições para sua venda em farmácias, através da diretriz

nacional para uso de antimicrobiano em serviços de saúde. Porém, mesmo com as restrições à venda de antibióticos, o consumo teve um aumento de 4,8% do ano de 2016 para 2017 (ANVISA, 2018).

Assim como nos animais criados para abate, no ser humano os antibióticos também não são plenamente metabolizados, podendo atingir o meio ambiente e causar alterações microbianas no ambiente natural. Após a administração, parte dos antibióticos são metabolizados, resultando na excreção de seus metabólitos. Outra parte dos antibióticos não é metabolizada e, por consequência, é eliminada na forma original, através da urina e das fezes (SZULTKA-MLYNSKA; BUSZEWSKI, 2016).

Os antibióticos estudados neste trabalho (Tabela 2) foram criados entre a década de 1950 e 1970. De acordo com Samuel e Emmanuel (2006), os antibióticos sulfametazol (SLF), cloroxina (CLX) e tilosina (TLS) podem ser considerados com polaridade elevada, pois possuem Kow próximo a zero. Já a vancomicina (VNC) possui Kow acima de 4,5, considerado elevada, portanto a polaridade é baixa. Os antibióticos SLF, CLX e TLS possuem elevada solubilidade em água e baixa capacidade de absorção em matéria orgânica. Já a TLS possui pouca solubilidade em água e elevada capacidade de absorver em matéria orgânica, no solo e sedimento, podendo ser facilmente acumulada em organismos vivos.

TABELA 2. CARACTERÍSTICA QUÍMICAS E FÍSICAS DOS ANTIBIÓTICOS ESTUDADOS

Composto	Fórmula molecular	Nº Cas	MM	Kow	T
SLF	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	723-46-6	253,28	0.89	414
VNC	C ₆₆ H ₇₅ Cl ₂ N ₉ O ₂₄	1404-93-9	1449,2	0.84	2263
CLX	C ₉ H ₅ Cl ₂ NO	773-76-2	214,05	4.66	335
TLS	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	1401-69-0	916,12	1.05	1046

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar (g mol⁻¹); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T (°C) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

Muitos antibióticos não são removidos por tratamentos tradicionais de esgoto, tais como adsorção física e degradação biológica (NIU *et al.*, 2013). Desse modo, faz se necessária a utilização de métodos não convencionais (HAO *et al.*, 2012), tornando o tratamento de efluentes contaminados por esses tipos de substâncias ineficiente ou inviável.

Uma técnica muito empregada na destinação final de resíduos animais, que muitas vezes estão contaminados por antibióticos, é a aplicação no solo. Entretanto, quando esse procedimento não é realizado da maneira correta, pode resultar em riscos à saúde humana e ao ecossistema local. Schauss *et al.* (2009) demonstraram que a contaminação do solo por

antibióticos pode alterar a estrutura das comunidades microbianas, modificar o ciclo biogeoquímico do carbono e nutrientes, e promover a difusão e formação de resistência.

Awad *et al.* (2014) encontraram maiores concentrações de antibióticos em locais mais distantes do ponto de contaminação, demonstrando que, quando lançadas em solo, essas substâncias seguem o fluxo de água e podem facilmente atingir um corpo hídrico. Esse fenômeno está relacionado às características do solo e do antibiótico, tais como a capacidade de sorção, coeficiente de distribuição e hidrofobicidade (KEMPER, 2008; SARMAH *et al.*, 2006).

Migliore *et al.* (2003) alertam que alguns resíduos de antibióticos no solo podem ser absorvidos e acumulados no tecido vegetal e, quando consumidos, podem acarretar em prejuízos à saúde humana ou de outros animais. No entanto, sabe-se muito pouco sobre os efeitos da exposição crônica destes contaminantes em diferentes organismos (BOXALL, 2004). Os antibióticos presentes no ambiente podem interagir com outras moléculas e manifestar alguns efeitos aditivos, antagônicos e sinérgicos (SARMAH *et al.*, 2006).

A contaminação por antibióticos oriundos da pecuária ocorre normalmente devido à aplicação do resíduo animal na lavoura. Estes resíduos podem ser arrastados para diversos corpos hídricos por meio do escoamento superficial, como é descrito no trabalho de Hoese *et al.* (2009), que avaliaram a contaminação do solo por antibióticos resultantes da aplicação de esterco animal na lavoura.

Após atingir o meio ambiente, alguns antibióticos persistentes à degradação, mesmo em concentrações menos elevadas, são capazes de causar a evolução de genes de resistência aos antibióticos. Posteriormente, esses genes tem o potencial de serem adquiridos por agentes patogênicos (CHEN *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2016).

Watkinson *et al.* (2008) detectaram a presença de antibióticos e seus metabólitos em rios que recebem água tratada de estações de tratamento de esgoto, na Austrália. O trabalho demonstrou que muitos antibióticos são de difícil degradação e, em alguns casos, os produtos da degradação foram mais resistentes e potencialmente mais tóxicos do que o composto original.

Outro problema que pode ser causado pelo uso de antibióticos é a acumulação nos tecidos musculares de animais, demonstrando possuírem um potencial de bioacumulação (NOVAIS *et al.*, 2005; SETHI *et al.*, 2009; REISNER *et al.*, 2014; ELIZALDE-VELÁZQUEZ *et al.*, 2016;). Além disso, apresentam toxicidade para algumas espécies de peixes e algas (GARCIA-RODRIGUEZ *et al.*, 2016).

3.2.2 Hormônios

Os hormônios são substâncias que podem ser naturalmente produzidos pelo organismo animal ou sintetizadas, os quais podem ser liberados e transportados nos ambientes aquáticos. Possuem duas principais funções: atuar como mensageiro químico, transportando informações entre as células, e regular órgãos e regiões do corpo (HUTCHINSON *et al.*, 2017).

A utilização de hormônios na pecuária, ainda que controversa, é uma realidade. Em geral, os hormônios não são aplicados constantemente, apenas em certos estágios da produção animal. Apesar de não serem utilizados hormônios em suínos machos, são aplicados desreguladores endócrinos para controle do hormônio liberador da gonadotrofina (GnRH) e também na diminuição da produção hormonal de testosterona (imunocastração) (SCHNEIDER *et al.*, 1998). A imunocastração consiste na aplicação de vacinas que induzem a formação de anticorpos contra o sistema endócrino (ZAMARATSKAIA *et al.*, 2008). Embora essa técnica seja conhecida desde o final do século 20, a imunocastração passou a ser utilizada de forma intensa apenas no ano de 2007, sendo atualmente utilizada pela maioria dos produtores de suínos na fase final (HECK, 2011). Nas fêmeas reprodutoras, a utilização de hormônios é realizada de forma mais periódica, com a finalidade de sincronização da ovulação (KNOX, 2005) e no momento da inseminação artificial, a fim de aumentar os índices de concepção (FRIES *et al.*, 2010).

Existe uma variedade grande de hormônios produzidos no organismo humano, mas podem ser classificados, quimicamente, como aminas, proteínas e peptídeos ou esteroides (WUTTKE *et al.*, 2010).

O nosso organismo possui a capacidade de produzir todos os hormônios necessários (GRAY *et al.*, 2017), contudo, alguns são produzidos em maior abundância no sexo masculino, como a testosterona, enquanto organismos do sexo feminino produzem em maiores quantidades a progesterona e o estrogênio (CASTO; PRASAD, 2017). Os hormônios sexuais podem ser naturais ou sintetizados, sendo estes últimos motivos de preocupação, especificamente os hormônios femininos sintetizados. Estes estão entre os medicamentos mais consumidos no Brasil, devido a sua ampla finalidade, como anticoncepcivo, regulador de desordens menstruais, infertilidade e menopausa (BONAN *et al.*, 2017).

Os hormônios estudados neste trabalho (Tabela 3) foram a Estrona (E1), 17 β -Estradiol (E2), Etinilestradiol (EE2) e Progesterona (PRG). Em geral os hormônios possuem Kow médio, portanto podem ser encontrados tanto na coluna de água quanto no sedimento.

TABELA 3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS HORMÔNIOS ESTUDADOS

Composto	Formula química	Nº CAS	MM	Kow	T
E1	C ₁₉ H ₂₄ O ₂	1624-62-0	284,4	3,13	380,68
E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	50-28-2	272,39	4,01	395,47
EE2	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	57-63-6	296,40	4,11	411,21
PRG	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	57-83-0	314,47	3,87	396,19

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar (g mol⁻¹); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T (°C) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

Os hormônios são considerados uma categoria recente de contaminantes ambientais suspeitos de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal, encontrados no meio ambiente em concentrações muito baixas, na ordem de mg L⁻¹ e ng L⁻¹ (BILA; DEZOTTI, 2007). Os hormônios podem comprometer a fauna de várias formas, entre alguns efeitos citados na literatura estão: diminuição na eclosão de ovos (KILLEEN; EVSIKOVA, 2017), feminização de peixes machos (ANKLEY *et al.*, 2009), problemas no sistema reprodutivo de animais (PICKFORD; MORRIS, 1999) e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos (BILA; DEZOTTI, 2007). Em seres humanos, os efeitos incluem a redução da quantidade de esperma (SHARPE, 2010), o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata (BANSAL, 2009).

A primeira contaminação comprovada por hormônios estrogênicos foi detectada em rios da Inglaterra, quando surgiram quantidades anormais de peixes hermafroditas (PURDOM *et al.*, 1994). Hormônios como a estrona são liberados principalmente por mamíferos, portanto, a contaminação ambiental desta substância pode estar relacionada a aplicação no solo de resíduos da criação de animais, como os suínos. De acordo com Pinheiro *et al.*, (2015), a aplicação de resíduos da suinocultura no solo pode causar a contaminação do solo e, por consequência, dos corpos hídricos próximos. Alguns hormônios sintéticos não são totalmente metabolizados pelo organismo do animal (HEITZMAN, 1983), podendo ser excretados por meio das fezes e urina. Quando este composto atinge um ecossistema pode causar prejuízos a fauna local, interferindo no sistema endócrino de alguns animais (PINHEIRO *et al.*, 2015). Em alguns casos, é considerado como uma substância com propriedades carcinogênicas (BAIRD *et al.*, 1996).

Além dos hormônios envolvidos no sistema reprodutor, alguns hormônios corticoides também são utilizados na pecuária, como anti-inflamatórios e no combate a alergias (CASTRO; ELIAS, 2003) ou síndrome de estresse, durante o processo de engorda dos animais (KRANENDONK *et al.*, 2007). Os hormônios corticoides possuem potencial poluidor tão

elevado quanto os hormônios sexuais. A contaminação ambiental por corticoides pode levar à imunossupressão e aumento da susceptibilidade à doença em salmonídeos e outros peixes (ARKOOSH *et al.*, 1998). Torna-se necessário, assim, o monitoramento dessas substâncias a fim de evitar prejuízos ambientais.

3.2.3 Anti-inflamatórios

Os anti-inflamatórios não esteroides são um grupo de medicamentos terapêuticos com propriedades analgésicas, antipiréticas e anti-inflamatórias (LUZ *et al.*, 2006). Estão entre os medicamentos mais consumidos no Brasil e no mundo, sendo amplamente prescritos por médicos e frequentemente adquiridos sem prescrição médica.

Apesar dos anti-inflamatórios serem uma classe de medicamentos tradicionalmente utilizada para a saúde humana, nos últimos anos passaram a ser amplamente utilizadas em animais. Assim como na medicina humana, na medicina veterinária os anti-inflamatórios são aplicados também como analgésicos e antitérmicos (GAYNOR; MUIR 2015).

Entre os anti-inflamatórios mais utilizados no mundo e estudados neste trabalho (Tabela 4) estão o fenoprofeno (FNP), ácido salicílico (AS), ácido acetil salicílico (AAS), ibuprofeno (IBU), paracetamol (PCT), naproxeno (NPX), cetoprofeno (CTF) e diclofenaco (DCF). Os anti-inflamatórios abrangem uma ampla faixa de Kow, porém nenhum deles é considerado elevado. Portanto estas substâncias tendem a se concentrar na coluna de água.

TABELA 4. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS ANTI-INFLAMATÓRIOS ESTUDADOS

Composto	Fórmula molecular	CAS	MM	Kow	T
FNP	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	31879-05-7	242,27	3,9	171
AS	C ₇ H ₆ O ₃	69-72-7	138,12	2,3	211
AAS	C ₉ H ₈ O ₄	50-78-2	180,15	1,19	284
IBU	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	15687-27-1	206,28	4,4	157
PCT	C ₈ H ₉ NO ₂	103-90-2	151,16	0,46	500
NPX	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	22204-53-1	230,26	3,18	403,88
CTF	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	22071-15-4	254,28	3,12	431,3
DCF	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	15307-79-6	296,14	3,65	277

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar (g mol⁻¹); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T (°C) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

Bácsi *et al.* (2016) realizaram um estudo que avaliou os efeitos tóxicos dos anti-inflamatórios em cianobactérias e algas eucarióticas. Os resultados das experiências de laboratório mostraram que as algas eucarióticas sofreram inibição do crescimento, porém nas

cianobactérias unicelulares o efeito foi mais ameno. A poluição por anti-inflamatórios pode, então, levar a redução na diversidade e número de grupos funcionais de comunidades dominadas por algas eucarióticas. Tal fenômeno pode contribuir para a expansão da produção em massa de cianobactérias e diminuição da massa de algas eucarióticas.

Han *et al.* (2010) avaliaram a exposição dos crustáceos de *Daphnia magna* e *Gammarus pulex* ao ibuprofeno, nas concentrações de 20, 40 e 80 mg L⁻¹. Os resultados demonstraram efeitos significativos na diminuição da reprodução total com o aumento da concentração de ibuprofeno. Outro efeito negativo observado foi o atraso no tempo da primeira reprodução. O trabalho mostrou que mesmo em concentrações entre 1 a 100 ng L⁻¹, houve diminuição na atividade da *Gammarus pulex*.

Outros animais que podem sofrer toxicidade por anti-inflamatórios são algumas espécies de moluscos, que apresentaram alguns efeitos crônicos, como diminuição da população e da massa dos animais, além da inibição da eclosão de ovos. Os efeitos nestes animais foram evidentes mesmo em ambientes com concentrações menores que 0,5 mg L⁻¹ de ibuprofeno (POUNDS *et al.*, 2008).

Evidências citadas acima demonstram a importância de estudos relacionados com a ocorrência de anti-inflamatórios em corpos hídricos, destacando os efeitos tóxicos destas substâncias em vários tipos de seres vivos. Além de salientar o risco que estas substâncias possuem na degradação do meio ambiente, já que podem diminuir a comunidade de algas e crustáceos, colocando em risco todos os níveis da cadeia trófica.

3.2.4 β-bloqueadores

A hipertensão arterial é uma doença crônica, dentre as de maior impacto no mundo, caracterizada pelos níveis elevados da pressão sanguínea nas artérias (BRASIL, 2014). Ela faz com que o coração tenha que exercer um esforço maior do que o normal para fazer com que o sangue seja distribuído corretamente no corpo (WHELTON *et al.*, 2017). A hipertensão arterial sistêmica é a mais frequente das doenças cardiovasculares e também o principal fator de risco para as complicações mais comuns, como acidente vascular cerebral e infarto agudo do miocárdio, além da doença renal crônica terminal (BRASIL, 2006).

Os principais medicamentos utilizados para o tratamento da hipertensão são os bloqueadores adrenérgicos. Estes fármacos atuam em receptores β-adrenérgicos e α-adrenérgicos, que resultam na redução da pressão arterial (FUCHS, 2018). De acordo com Brasil (2018), no Brasil os casos de hipertensão autorreferida na população adulta passou de

22,6% em 2006 para 24,3% em 2017. A estimativa é que em 2018 a doença atinja mais de 60% das pessoas com mais de 65 anos. Devido à gravidade da doença, o Ministério da Saúde disponibiliza de forma gratuita medicamentos β -bloqueadores, tornando-se o fármaco mais consumido no Brasil.

Os β -bloqueadores estudados neste trabalho (Tabela 5) foram o Nadolol (NDL), Propranolol (PRL) e Metoprolol (MTL). O NDL e MDL possuem Kow considerado baixo, portanto podem ser encontrados com maior facilidade na coluna de água. O PRL possui Kow médio podendo ser encontrado tanto no sedimento quanto na coluna de água.

TABELA 5. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS β -BLOQUEADORES ESTUDADOS

Composto	Fórmula molecular	CAS	MM	Kow	T
NDL	$C_{27}H_{17}NO_4$	42200-33-9	309,4	0,7	526,437
PRL	$C_{16}H_{21}NO$	525-66-6	259,34	3,48	446,1
MDL	$C_{15}H_{25}NO_3$	51384-51-1	267,36	1,88	398,6

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar ($g\ mol^{-1}$); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T ($^{\circ}C$) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

Os β -bloqueadores podem ter efeitos deletérios em diferentes organismos, como peixe (medaka japonês, truta arco-íris), invertebrados (*Daphnia magna*) e algas verdes (*Pseudokirchneriella subcapitata*) (SANTOS *et al.*, 2010). Além dos efeitos em animais, os β -bloqueadores também estão associados a efeitos negativos ao sistema endócrino, afetam os níveis de testosterona livre e total em organismos masculinos tanto de animais quanto dos seres humanos (EL-SAYED *et al.*, 1998).

Apesar de existirem muitos trabalhos sobre monitoramento da contaminação ambiental por β -bloqueadores, faltam estudos abrangentes que englobam um maior número de β -bloqueadores. A maioria dos trabalhos tratam apenas dos compostos propranolol e atenolol. Portanto, seu potencial ecotoxicológico ainda não foi totalmente caracterizado (MASZKOWSKA *et al.*, 2014).

3.2.5 Reguladores lipídicos

Os lipídios podem ser considerados um grupo de compostos quimicamente semelhantes. São constituídos principalmente por ácidos graxos, que por sua vez são formados de ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbonadas, podendo a cadeia carbônica variar de 4 a 36 carbonos (WATSON; MEESTER, 2016). Os lipídios desempenham papéis fundamentais para a manutenção do corpo, auxiliando no armazenamento energético e isolamento térmico,

entre outras funções como: cofatores enzimáticos, transportadores de elétrons, âncoras hidrofóbicas para proteínas, chaperonas para auxiliar no dobramento das proteínas de membrana, hormônios e mensageiros intracelulares (DOWHAN *et al.*, 2008).

Os lipídios podem apresentar inúmeros benefícios ao organismo humano, mas também podem desencadear graves problemas de saúde. O colesterol e os triglicerídeos são gorduras que podem causar entupimento de artérias, por meio da formação de placas nos vasos sanguíneos, aumentando o risco de infarto e morte. Para prevenir tais riscos são utilizados medicamentos que regulam os níveis de colesterol e os triglicerídeos no sangue (WATSON; MEESTER, 2016).

Apesar de os reguladores lipídicos não estarem ligados diretamente a efeitos negativos ao meio ambiente, permanecem sendo um dos fármacos mais frequentemente estudados no meio científico, utilizados como indicadores e traçadores de contaminação ambiental (REZKA, BALCERZAK 2015; ROWBOTHAM *et al.*, 2017).

Os reguladores lipídicos estudados neste trabalho (Tabela 6) foram o Gemfibrozila (GFZ) e o Fenofibrato (FNF). O Kow destas substâncias é considerado elevado, portanto se liga facilmente com a matéria orgânica e poderá ser encontrado com maior facilidade no sedimento.

TABELA 6. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS REGULADORES LIPÍDICOS ESTUDADOS

Composto	Fórmula molecular	CAS	MM	Kow	T
GFZ	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	25812-30-0	250,33	4,8	159
FNF	C ₂₀ H ₂₁	49562-28-9	360,83	5,2	469,8

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar (g mol⁻¹); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T (°C) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

Apesar de a contaminação ambiental dos reguladores lipídicos ser relatada em vários estudos realizados, pouco se sabe sobre os efeitos tóxicos dessa substancias no meio ambiente (LIU; WONG, 2013). De acordo com Canesi *et al.* (2007) invertebrados apresentaram elevada tolerância a contaminação por desreguladores lipídicos, porém ainda são necessários mais estudos. Para Rosal *et al.* (2010) que estudaram a toxicidade de alguns reguladores lipídicos em organismos aquáticos, não identificaram efeitos tóxicos negativos para os peixes e nem para a *Daphnia*, mas relacionaram a contaminação por reguladores lipídicos com a inibição do crescimento de algas verdes.

3.3 PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL

Os produtos de cuidados pessoais (PCPs) estão entre as principais substâncias utilizadas e produzidas pela indústria. Seu consumo é diário e pela maior parte da população, pois estas substâncias estão presentes em cosméticos, bloqueadores solar, excipientes diversos, essências, fragrâncias, sabonetes dentre outros (GHISELLI, 2006). Esses produtos pertencem a uma grande família de substâncias, das quais pode-se destacar desinfetantes, a base de triclosan, e conservantes, como os parabenos.

Todos estes produtos são de uso externo e considerados seguros para uso humano (HAN *et al.*, 2016). No entanto, muitos desses PCPs e seus metabólitos podem apresentar persistência e bioconcentração em águas superficiais. Além disso, por meio de infusão contínua no ambiente aquático, os PCPs que possuem baixa persistência podem exibir a mesma exposição potencial como poluentes persistentes, devido a compensação das taxas de reposição (DAUGHTON; TERNES, 1999).

Os PCPs pertencem a uma grande família de substâncias, utilizadas diariamente em produtos de saúde, higiene pessoal e cosméticos. Dentro desse grupo, podemos destacar os agentes bacteriostáticos a base de triclosan e conservantes, como os parabenos. Existe uma elevada gama de substâncias e produtos utilizados diariamente, que podem ser considerados como produtos de cuidados pessoal, porém neste trabalho será estudado a presença do triclosan e de alguns parabenos.

O uso indiscriminado de aditivos em produtos de uso diário vem crescendo muito nos últimos anos. Um dos principais produtos, presente em quase todos os cosméticos, são os de ação antimicrobiana, como o triclosan (TRC). Esse agente antibacteriano e antifúngico pertence ao grupo químico dos fenoxifenois policlorados e também pode estar presente em pesticidas, utensílios domésticos, brinquedos, roupas de cama, meias e outros artigos têxteis (DENMARK, 2016). Seu uso exagerado pode resultar em quadros clínicos de resistência microbiana (CAREY; MCNAMARA, 2015).

O triclosan pode ser encontrado na natureza em sua forma original ou como metabolito, resultante de sua fotodegradação. A degradação do triclosan pode resultar em 2,8-dibenzodictloro-p-dioxina, 2,4-dictlorofenol, 3-clorofenol, dibenzo-p-dioxina (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014). O triclosan (Tabela 7), possui Kow considerado elevado, portanto possui facilidade de se ligar com a matéria orgânica, causando a bioacumulação. Também possui baixa polaridade, sendo possível encontrá-lo com mais facilidade no sedimento.

TABELA 7. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO TRICLOSAN

Composto	Fórmula molecular	CAS	MM	Kow	T
TRC	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	3380-34-5	289,54	4,76	280

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar (g mol⁻¹); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T (°C) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

O triclosan é um agente antimicrobiano, lipossolúvel e utilizado, principalmente, como conservante em produtos de cuidados pessoais. Outra aplicação do triclosan é como agente antisséptico em hospitais e residências ou até mesmo em embalagens, têxteis e roupas funcionais (DANN; HONTELA, 2011). Devido a ampla gama de aplicação do triclosan em produtos de uso comum, a sua principal fonte de poluição é por meio do esgoto doméstico.

A contaminação ambiental por triclosan é evidente e seus efeitos são preocupantes. Apesar da maior parte do TRC ser removido em ETEs, aproximadamente 90%, como demosntrou Bester (2017), o triclosan já foi encontrado em fluidos humanos, como no leite materno e em amostras de plasma e urina (BEVER *et al.*, 2018).

O triclosan está entre os compostos de origem antrópica mais comumente encontrados na natureza (BRAUSCH; RAND, 2011), principalmente, em ambientes aquáticos, tanto em sedimentos quanto em água. Porém, é no sedimento que é detectado em maiores concentrações, devido as suas características lipofílicas (CHEN *et al.*, 2014; ROBERTS *et al.*, 2016). De acordo com Chalew e Halden (2009), a presença do triclosan também pode ocorrer em ambientes terrestres receptores de lodo de esgoto, que são utilizados com a finalidade de reciclar os nutrientes em terras agrícolas. Em estações de tratamento, o triclosan pode ser convertido em derivados clorados, que são mais tóxicos e mais persistentes do que o composto original (YUEH; TUKEY 2016). No meio ambiente o triclosan tem um potencial de bioacumulação em todos os níveis da cadeia trófica (HIGGINS *et al.*, 2011).

A presença do triclosan em ambientes pode causar efeitos tóxicos em algumas espécies de algas e afetar de forma negativa a população bentônica (YANG *et al.*, 2008). Em peixes o triclosan pode causar mortalidade de embriões e larvas (OLIVEIRA *et al.*, 2009) e alteração no sistema endócrino (CROFTON *et al.*, 2007). Em seres humanos o triclosan pode comprometer a tireoide, afetar o sistema endócrino, além de estar relacionado ao aparecimento de doenças hepáticas (YUEH; TUKEY 2016).

Outros tipos de PCPs muito utilizados no Brasil e no mundo são os parabenos. De acordo com o *Food and Drug Administration* (FDA, 2018), entre os principais produtos que utilizam parabenos em sua composição estão as maquiagens, desodorantes, hidratantes, loções,

esmaltes, óleos e loções infantis, produtos para o cabelo, perfumes, tinta para tatuagens, cremes de barbear, alguns tipos de alimentos e remédios.

A estrutura química dos parabenos é baseada em ésteres do ácido p-hidroxibenzoico. O que difere os parabenos é o grupo substituinte, variando de grupos metil a butil ou benzil (JONKERS *et al.*, 2010). As propriedades antibacterianas dos parabenos são diretamente proporcionais ao comprimento da cadeia do grupo éster. Sendo assim, o butilparabeno possui 4 vezes mais capacidade de inibir o crescimento microbiano do que o etilparabeno. Em contrapartida, o aumento do comprimento da cadeia alquílica faz com que o valor do coeficiente de partição octanol-água aumente, resultando na diminuição da solubilidade em água (DOROTA *et al.*, 2014).

Os principais parabenos utilizados no mercado e estudados nesta trabalho foram o metilparabeno (METP), etilparabeno (ETP), propilparabeno (PROP), butilparabeno (BUTP), benzilparabeno (BZP). O Kow dos parabenos (Tabela 8) pode ser considerado médio, portanto é encontrado tanto na coluna de água quanto no sedimento.

TABELA 8. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS PARABENOS ESTUDADOS

Composto	Fórmula molecular	CAS	MM	Kow	T
METP	C ₈ H ₈ O ₃	99-76-3	152,15	1,96	275
ETP	C ₉ H ₁₀ O ₃	120-47-8	166,16	2,47	298
PROP	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	94-13-3	180,18	3,04	307
BUTP	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	94-26-8	194,23	3,57	309,2
BZP	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	94-18-8	228,24	3,7	389

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar (g mol⁻¹); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T (°C) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

Produtos que possuem algum tipo de parabeno estão entre os produtos mais consumidos no mundo, por consequência, podem ser encontrados com grande facilidade no meio ambiente. Desse modo, é crescente a preocupação de que os efeitos a longo prazo possam resultar em perdas de biodiversidade. A contaminação ambiental por parabenos não se limita apenas a ambientes aquáticos, também já foi detectada a presença de parabenos no ar, poeira e solo (DOROTA *et al.*, 2014). No entanto, são em efluentes domésticos e industriais que a concentração dessas substâncias pode atingir níveis preocupantes (HAMAN *et al.*, 2015). Além dos danos ambientais diretos, em ETEs os parabenos podem alterar as comunidades microbianas, diminuindo a eficiência do tratamento dos resíduos (WANG; KANNAN, 2016) e, conseqüentemente, elevando a carga orgânica liberada no ambiente.

Estudos apontam que a remoção de parabenos em estações de tratamento de esgoto podem atingir mais de 90%, por grande parte destes compostos aderirem ao lodo (HAMAN *et al.*, 2015). Porém, mesmo assim é possível detectar a presença de parabenos em corpos hídricos ou em alguns animais. A ocorrência já foi relatada em tecidos de peixes, mamíferos marinhos e nos tecidos e ovos de aves (KIM *et al.*, 2011; XUE *et al.*, 2015; XUE; KANNAN 2016). Apesar de haver poucos relatos da detecção de parabenos em água tratada, há estudos que apontam para a detecção de parabenos em águas de torneira (JULIANO; MAGRINI, 2017). Contudo, estudos mais alarmantes detectaram parabenos em concentrações de até 100 ng L⁻¹ em água engarrafada (CARMONA *et al.*, 2014).

Os parabenos são compostos persistentes e com elevado potencial de bio-acumulação (HAN *et al.*, 2016). Apesar da reduzida quantidade de trabalhos realizados para avaliar a consequência dos parabenos no meio ambiente (SPADOTO, 2017), foi comprovado seus efeitos em alguns tipos bióticos, sendo a *Daphnia magna* o principal alvo dos trabalhos envolvendo parabenos. No meio ambiente os parabenos podem apresentar atividade de desregulação endócrina, sendo associados com alterações do sistema reprodutivo em espécies masculinas. Em estudos realizados por Chan *et al.* (2008), os parabenos demonstraram ter potencial como desreguladores endócrinos na fauna aquática, interferindo na concentração plasmática de vitelogenina de alguns organismos, como a truta arco-íris do Japão.

3.4 CAFEÍNA

A cafeína (CAF) é um estimulante derivado da xantina, seu nome é 1,3,7-trimetilxantina, de acordo com a IUPAC. A CAF pode ser encontrada naturalmente em várias espécies de plantas, podendo também ser sintetizada. Está presente em várias bebidas, alimentos e medicamentos que são consumidos diariamente em todo o mundo (EFSA, 2015).

No organismo humano a taxa de metabolismo da CAF é de mais de 90%, sendo o restante eliminado via urina ou fezes (CORNELIS *et al.*, 2016). Apesar das altas taxas de metabolismo, o seu elevado consumo pelo ser humano possibilita que ela seja facilmente detectável em ambientes aquáticos contaminados por esgoto doméstico. Por este motivo, a CAF é considerada um excelente indicador de contaminação antropogênica (SPENCE, 2015; BAETA-CORRAL *et al.*, 2018), podendo ser utilizada como indicador da presença de outras substâncias.

TABELA 9. CARACTERÍSTICAS FÍSICA E QUÍMICA DA CAFEÍNA

Composto	Fórmula molecular	CAS	MM	Kow	T
CAF	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	58-08-2	194,19	0,16	430,85

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; MM- massa molar (g mol⁻¹); Kow coeficiente de partição n-octanol-água; T (°C) Temperatura de ebulição em graus célsius

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov> (2018)

Não há qualquer indicação de que a CAF possua algum efeito tóxico ao ecossistema (BRUTON *et al.*, 2010; LYSTRUP *et al.*, 2018). Porém, a sua presença sugere que outras substâncias ou microorganismos patogênicos nocivos à saúde humana possam estar presentes. Além disso, as características físicas e químicas (Tabela 9) indicam que a cafeína apresenta baixo Kow, dando a característica de elevada solubilidade em água.

3.5 MONITORAMENTO AMBIENTAL

A água é “enriquecida” por uma ampla gama de substâncias nos estados gasosos, sólidos e líquidos, os quais estão associados a uma grande mobilidade e complexidade, criando assim um sistema complexo, dinâmico e variado (NIKANOROV; BRAZHNKOVA, 1989). Entretanto, nem toda substância dissolvida na água é benéfica ao ecossistema, com algumas espécies químicas podendo causar sérios danos. Por isso, é necessário que se faça uso do monitoramento ambiental em locais com maior vulnerabilidade.

3.5.1 Monitoramento ambiental das características físicas e químicos da água

Os aspectos físicos químicos da água de um corpo hídrico fazem parte de um complexo equilíbrio, no qual qualquer alteração pode resultar em prejuízos ambientais (ESTEVES, 1998). Dentre as variáveis físicas e químicas da qualidade da água, podem-se destacar a temperatura (T), pH, oxigênio dissolvido (OD), salinidade, potencial redox, condutividade, turbidez, formas de nitrogênio e fósforo, matéria orgânica, entre outros parâmetros.

Um dos prejuízos ambientais causados pelo desequilíbrio de algumas características físicas e químicos mais visíveis em corpos d'água é a eutrofização, que é o enriquecimento da água com nutrientes, principalmente por fósforo e nitrogênio, provenientes normalmente da descarga de efluentes urbanos, agropecuários e industriais. Essa concentração excessiva de nutrientes causa uma grande proliferação de plantas aquáticas, em especial algas, acarretando problemas não só à biota local e ao usuário da água, como também a todo o sistema de tratamento e distribuição (VON SPERLING, 1996). Devido ao potencial poluidor causado pela

contaminação por nutrientes é necessária a realização de um monitoramento da qualidade dos corpos hídricos, a fim de detectar e mitigar uma possível contaminação.

Na pecuária os resíduos são ricos em nutrientes e matéria orgânica, por este motivo a aplicação destes resíduos no solo, deve ocorrer com acompanhamento de especialista. De acordo com Henn (2005), o resíduo de suinocultura possui DBO_5 média de 21300 mg L^{-1} , 695 mg L^{-1} de nitrogênio amoniacal, 1900 mg L^{-1} de nitrogênio total e 712 mg L^{-1} de fósforo total. Os resíduos da avicultura possuem concentração de 11800 mg kg^{-1} de nitrogênio total, 4500 mg kg^{-1} de nitrogênio amoniacal e 7700 mg kg^{-1} de ortofosfato (ZUBLENA *et al.*, 1997).

Na agricultura os fertilizantes são um dos principais insumos utilizados. O Brasil é um dos maiores consumidores de fertilizantes no mundo, com a utilização de aproximadamente 20 milhões de toneladas de fertilizantes a base de nitrogênio e fósforo. A maior parte deste fertilizante é oriunda da indústria petroquímica e mineração (IPNI, 2017). Assim como os resíduos da pecuária, a aplicação no solo deve ser realizada com acompanhamento de especialista, a fim de evitar problemas ambientais e perdas econômicas.

3.5.2 Monitoramento ambiental de micropoluentes

As ações antrópicas podem levar à liberação de inúmeras substâncias no meio ambiente, resultando na contaminação de todos os seus compartimentos e proporcionando prejuízos ao ecossistema local e até mesmo global (KUMMERER, 2001). O fato dessas substâncias estarem presentes em baixa concentração e a falta de informação dificultam o monitoramento e, por consequência, a tomada de possíveis medidas que possam contornar os problemas ambientais.

Para que seja possível monitorar essas substâncias são necessários conhecimentos das características físicas e químicas, bem como as possíveis interações com outras substâncias presentes no meio (AWAD *et al.*, 2015). Também é necessário que se tenha procedimentos analíticos para identificar e quantificar essas substâncias, justamente devido a sua presença no meio ambiente ser muitas vezes em razões de parte por milhão (ppm, mg L^{-1}) ou parte por bilhão (ppb, $\mu\text{g L}^{-1}$).

A cromatografia é uma das técnicas mais utilizadas para decifrar inúmeros e complexos problemas envolvendo a química, bioquímica, ciências ambientais e toxicologia, tanto no meio acadêmico quanto industrial. É também um dos métodos mais modernos de análise de compostos, devido à facilidade em separar diferentes analitos (COLLINS *et al.*, 2006). A separação dos compostos ocorre por processos físicos e químicos, realizados pela

distribuição destes componentes em duas fases, que estão em contato, sendo que umas delas permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela (SKOOG *et al.*, 2006). Durante a passagem da fase móvel pela fase estacionária, os analitos são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferentes, que são direcionados para o detector (COLLINS *et al.*, 2006).

O tipo de fase móvel vai depender do tipo de cromatografia utilizada. Entre os processos cromatográficos mais utilizados estão a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Na cromatografia gasosa a fase móvel é composta por um gás, que deve ser inerte à fase estacionária e compatível com o detector. Na cromatografia líquida a fase móvel deve dissolver a amostra sem decompor seus compostos ou a fase estacionária, além da necessidade de ser compatível com o detector (SKOOG *et al.*, 2006; COLLINS *et al.*, 2006).

A fase estacionária tanto da cromatografia gasosa quanto da líquida é composta basicamente por uma coluna recheada. O recheio da coluna normalmente é composto por sílica e alumínio. As principais características que devem ser levadas em consideração são a área superficial, polaridade e o pH (COLLINS *et al.*, 2006). Após separada pela coluna, os analitos chegam até o sistema de detecção, que deve possuir algumas características importantes, como seletividade, sensibilidade, ruído, quantidade mínima detectável e faixa linear (SKOOG *et al.*, 2006). Nem todos os detectores podem atender a estas características, por isso deve-se escolher o detector que melhor se adapta ao tipo de análise a ser realizada (COLLINS *et al.*, 2006).

Na cromatografia gasosa (CG) a separação ocorre pela diferente distribuição das substâncias da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel. Nesse sistema, a amostra é injetada em uma coluna que contém a fase estacionária. Durante a injeção a amostra é vaporizada e, de acordo com as características da fase estacionária, as substâncias presentes na amostra ficam retidas por um determinado tempo, chegando no detector em tempos diferentes (CHROMACADEMY, 2012).

Outro aspecto importante na CG é o detector utilizado, que deve ser adequado para a substância de interesse. Um dos detectores de maior confiabilidade e sensibilidade é o de espectro de massa. A espectrometria de massa é uma técnica analítica poderosa utilizada para identificar, quantificar e elucidar as propriedades químicas e estruturais de moléculas. É um dos detectores mais sensíveis do mercado, podendo detectar pictogramas do análito (PADILHA, 2007).

A cromatografia gasosa possui boa sensibilidade para gases, substâncias voláteis e estáveis termicamente. Porém, para muitas substâncias com alta massa molecular e grupos

funcionais fortemente polares é necessário um pré-tratamento, conhecido como derivação (SCOTT, 2003). A derivação é a adição de um agente derivatizante, que converte a substância de interesse em um derivado com características que possibilitam a análise adequada na CG. Existem vários tipos de derivatizantes, contudo, é necessário escolher o que melhor se adequa a substância de interesse (COLLINS *et al.*, 2006).

O NO-Bis-(trimetilsilil)fluoro acetamida (BSTFA) é um reagente de silição, que confere alto poder de volatilização aos analitos, resultando em derivados com boa estabilidade química e térmica. Por este motivo está entre os derivatizantes mais utilizados em trabalhos analíticos (STALLING *et al.*, 1968; SCHUMMER *et al.*, 2009). O BSTFA pode conter em sua formulação o trimetilclorosilano (TMCS), que atua como um catalisador da reação, facilitando o processo de silição do analito (MAHADIK *et al.*, 2011).

3.5.3 Legislação ambiental

Uma das normativas mais importantes criadas para preservar a qualidade da água é a Lei nº 9.433/1997, também conhecida como Lei das Águas (BRASIL, 2007). Tal legislação instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Singreh). Em seus fundamentos, está estabelecido que a água deve ser considerada um recurso natural limitado, de domínio público e dotada de valor econômico. A lei prevê usos múltiplos das águas, de forma descentralizada e participativa, porém, seu uso prioritário é para o consumo humano e para a dessedentação de animais.

O PNRH deve assegurar a disponibilidade de água de qualidade, promover uma utilização racional e integrada dos recursos hídricos e a prevenção e defesa contra eventos hidrológicos, sejam eles naturais ou decorrentes do mau uso dos recursos naturais. Considerando os aspectos levantados nesta lei, a utilização da água é livre para as diferentes destinações. Entretanto, devemos garantir a sua qualidade para as gerações atuais e futuras. Uma das formas de nos guiarmos para garantir essa qualidade é mantendo os rios em padrões adequados e trabalhando para recuperar locais degradados.

A Resolução nº 357 de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), atribui requisitos mínimos de qualidade de um corpo hídrico, classificando-o de acordo com os níveis de contaminação encontrados. Por meio da sua classificação, a resolução indica quais destinações podem ser dadas para o corpo d'água estudado. Entre os parâmetros estabelecidos no CONAMA 357/2005, alguns deles foram objeto de estudo desta pesquisa (Tabela 10), possibilitando a sua utilização na classificação do rio monitorado.

TABELA 10. CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE ÁGUA DOCE ESTABELECIDOS PELA CONAMA 357

Parâmetro	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
OD	6 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	4 mg L ⁻¹	2 mg L ⁻¹
Turbidez	40 UNT	100 UNT	100 UNT	100 UNT
pH	6-9	6-9	6-9	6-9
Nitrato	10 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹
Nitrito	1,0 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹
N-Amônia	3,7 mg L ⁻¹ pH < 7,5	3,7 mg L ⁻¹ pH < 7,5	13 mg L ⁻¹ pH < 7,5	13 mg L ⁻¹ pH < 7,5
Fósforo total	0,1 mg L ⁻¹	0,1 mg L ⁻¹	0,15 mg L ⁻¹	0,15 mg L ⁻¹
DDT + DDE + DDD	0,002 mg L ⁻¹	0,002 mg L ⁻¹	1 mg L ⁻¹	1 mg L ⁻¹

Fonte: Adaptado de BRASIL (2005)

3.6 AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

A avaliação de risco ambiental, conhecida também como risco ecológico, avalia a probabilidade de ocorrer efeito adverso ao ecossistema, em decorrência da exposição de uma ou mais substâncias (EPA, 1998). Para tanto, há a necessidade de organizar dados, informações, estimativas e incertezas, auxiliando na compreensão e predizeres das relações entre os agentes causadores e seus efeitos ecológicos (EPA, 1998). A análise do comportamento de produtos ativos e seus efeitos em espécies representativas selecionadas possibilita determinar os impactos às estruturas de comunidades e à função do ecossistema (KOLAR; FINIZIO, 2017).

A utilização de medicamentos de uso veterinário pode causar riscos a ambientes aquáticos, prejudicando diferentes grupos taxonômicos. Para a avaliação dos efeitos destes medicamentos, leva-se em consideração o quociente de risco de cada produto para um determinado grupo taxonômico (KOLAR; FINIZIO, 2017).

A análise de riscos visa identificar os perigos de uma atividade, projeto ou área, estimando os riscos para receptores, podendo ser avaliado os efeitos em bens, pessoas ou ao meio ambiente. Esta análise deve vir acompanhada de propostas e medidas de gerenciamento, tanto preventivas quanto ações emergenciais, a fim de diminuir o risco e minimizar as consequências de uma possível contaminação (VIANA, 2010). De acordo com Lenteren e Loomans (2006), a utilização de substâncias não naturais podem causar riscos de diferentes magnitudes, sendo necessário que se avalie o potencial risco de cada substância. Para isso deve-se realizar a integração de muitos aspectos, como a biologia local e as interações ecológicas de cada substância.

Para avaliar um risco deve-se analisar a probabilidade de um evento ocorrer e suas consequências. Na tomada de decisões, os riscos de baixa consequência ou baixa probabilidade são tipicamente percebidos como aceitáveis e, portanto, apenas requerem o monitoramento. Em

contraste, os riscos de alta consequência ou alta probabilidade são percebidos como inaceitáveis e uma estratégia é necessária para gerenciar o risco. Outros riscos podem exigir uma análise mais estruturada para entender melhor as características que podem contribuir para as consequências (HM, 2003).

Uma classe de riscos muito estudada pela sociedade científica são os emergentes, que, geralmente, são de difícil controle. Os efeitos ocasionados pelos micropoluentes não são conhecidos ou não são gerenciados de forma competente (GORMLEY *et al.*, 2011). Devido ao elevado risco ambiental, é necessário que os micropoluentes sejam inicialmente detectados. Os resultados da detecção e quantificação podem ser utilizados para se estimar o quociente de risco (QR) destes elementos no meio ambiente. Por meio do QR é possível utilizar políticas públicas para elaboração de planos de contenção e remediação deste poluente no meio ambiente.

Devido à grande importância do conhecimento dos efeitos de determinados compostos no meio ambiente, este estudo tem como uma das propostas a quantificação da ação de algumas substâncias. Futuros estudos poderão, assim, se basear nesse trabalho para aplicar projetos que visam diminuir a contaminação com os micropoluentes analisados nessa pesquisa.

Os organismos utilizados na determinação do QR foram: peixes, representando a classe dos organismos vertebrados. *Daphnia* que pertence a classe dos organismos invertebrados e alga verde que uma planta aquática não visada. Estes organismos foram escolhidos pois é um consenso entre muitos pesquisadores (PETERSON, 2006). Em países europeus teste de toxicidade aguda para peixes e crustáceos (*Daphnia*), teste de inibição do crescimento de algas e bactérias são obrigatória para a identificação do potencial tóxico de substâncias (FURLONG, 1995).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado no rio Pirai, localizado nos municípios de Pirai do Sul e Castro, no estado do Paraná. O rio possui sua nascente localizada inserida em uma unidade de conservação. Portanto, neste ponto há pouca ou nenhuma contaminação por ação antrópica. Em seguida, passa por uma área de cultivo intensivo, atravessando o perímetro urbano da cidade de Pirai do Sul, onde recebe efluentes domésticos. Após a passagem pela cidade, o rio volta a ser cercado por áreas de intenso cultivo. Desse modo, este rio sofre ação antrópica tanto no perímetro urbano quanto em área rural, além de ser receptor dos resíduos de três grandes indústrias, sendo uma indústria de papel e celulose, uma unidade de processamento de carne e um laticínio. Tais características motivaram a escolha da área de estudo, já que estão no escopo da pesquisa.

Grande parte do território dos municípios de Castro e Pirai do Sul é voltada para o setor da agropecuária, com a utilização de quantidades significativas de insumos. Na pecuária, destaca-se a produção de suínos (350 mil cabeças abatidas em 2017), aves (8,2 milhões cabeças abatidas em 2017) e peixes (IPARDES, 2019b). Em relação a produção de peixes, não há dados do município de Pirai do Sul, porém, Castro está entre os maiores produtores do Paraná, com uma criação de 295 toneladas em 2017, utilizando aproximadamente 500 ha de espelho d'água (IBGE, 2019b). As características de produção do setor rural podem ser observadas na Tabela 11.

Pirai do Sul e Castro (Tabela 11) possuem juntos um território de 388,257 ha, aproximadamente 40% são utilizados para produção agropecuária, principalmente para o plantio de culturas tradicionais, como soja e milho (IPARDES, 2019a). Os municípios estão situados entre o Primeiro e o Segundo Planalto Paranaense. O clima, segundo a classificação de Köppen, é do tipo Cfb, com verões brandos e precipitação de cerca de 1.400mm anuais, bem distribuída durante o ano.

No Primeiro Planalto a vegetação nativa predominante é do tipo floresta subtropical, o restante do território é destinado para cultivo (POTTER *et al.*, 2002). Os municípios possuem reservas remanescentes de Mata Atlântica, que ocupam 12.700 ha, além de abrigar a Floresta Nacional de Pirai do Sul, que possui o objetivo de preservação da Araucária, como uma área de cerca de 150 ha (INPE, 2011).

TABELA 11. CARACTERÍSTICAS DE HABITANTES E DE PRODUÇÃO DO SETOR RURAL NOS MUNICÍPIOS DE PIRAÍ DO SUL E CASTRO

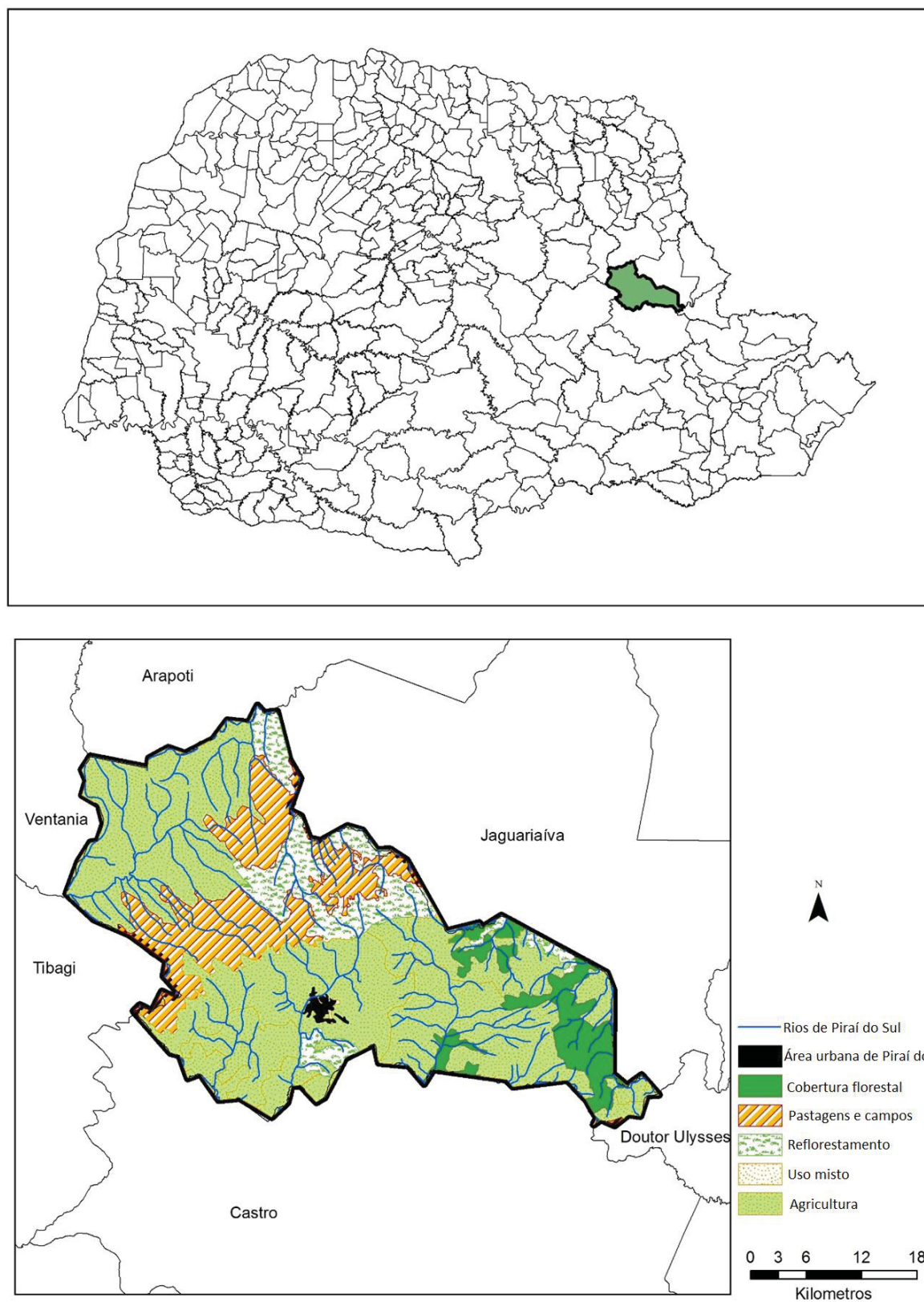
Parâmetro	Castro	Piraí do Sul
Total de habitantes (hab)	67.084	23.424
Habitantes área rural (hab)	17.818	7.322
Área total (ha)	253.325	134.932
Agropecuária (ha)	140.569	109.259
Lavoura (ha)	63.500	45.560
Pastagem (ha)	23.384	13.380
Matas e florestas (ha)	42.338	44.700
Aves (un)	4.500.000	3.771.605
Suínos (un)	263.500	90.391
Matrizes suínos (un)	40.000	3.106
Peixes (kg)	295.000	-----
Bovino (un)	116.402	28.143

Fonte: Adaptado de IBGE (2018)

4.1.2 Município de Piraí do Sul

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2018), no censo de 2010 a população de Piraí do Sul (Figura 1) era de 23.425 pessoas, com uma estimativa de 25.291 pessoas para 2018. Em 2016, o Produto Interno Bruto (PIB) foi de aproximadamente R\$ 685 milhões, sendo que 30% (R\$ 205 milhões) foram oriundos da agropecuária e 21% (R\$ 142 milhões) da indústria (IPARDES, 2019a).

FIGURA 1. USO DO SOLO E LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE PIRAÍ DO SUL



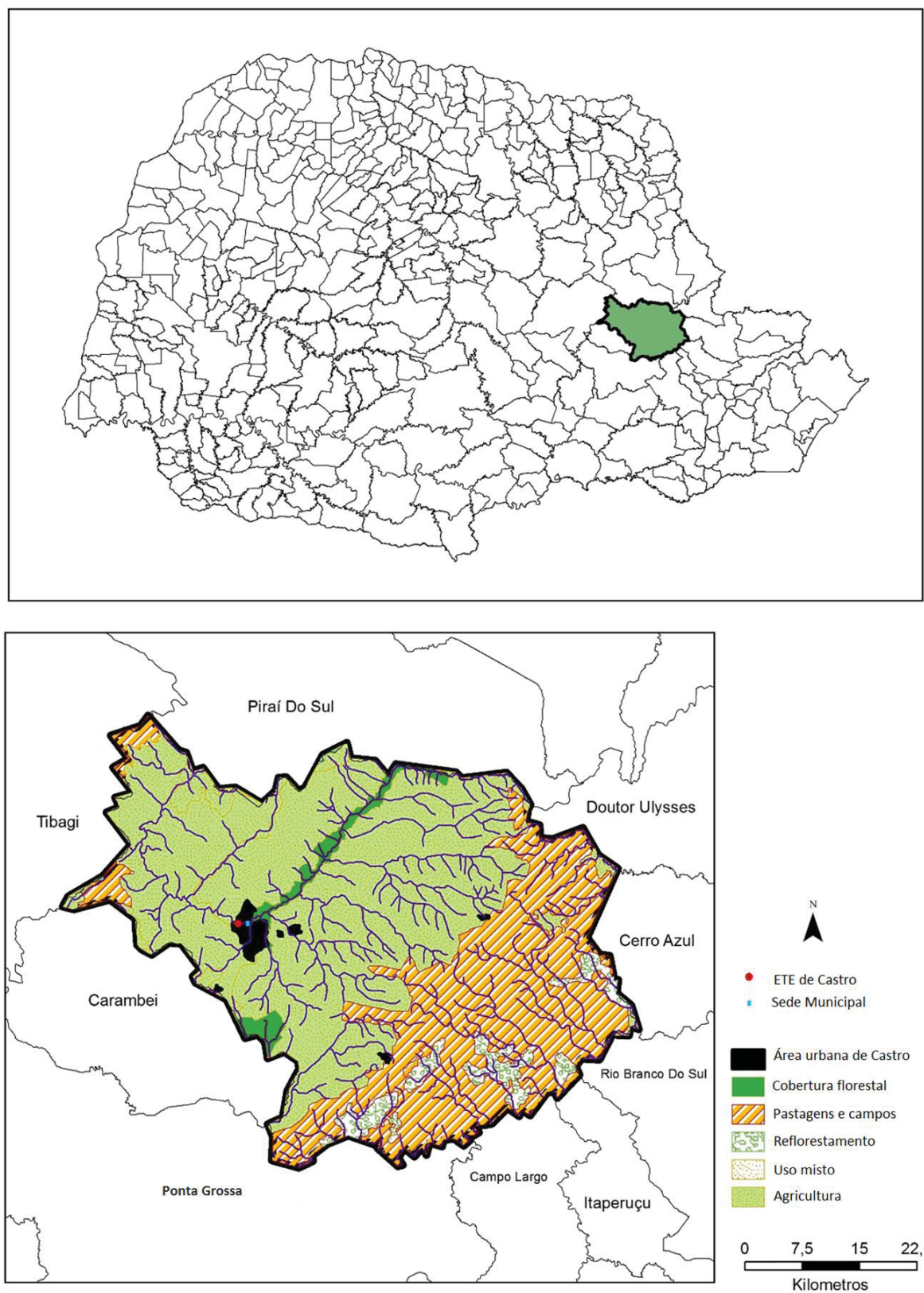
Fonte: Autor com dados do IBGE (2018)

4.1.1 Município de Castro

O município de Castro (Figura 2) possui uma área de 253.300 ha, da qual cerca de 140.000 ha (55%) são destinados para a agricultura e pecuária (IPARDES, 2018b). A maior parte do território está localizado no Primeiro Planalto Paranaense, com uma pequena porção situada no Segundo Planalto. O clima é do tipo Cfb, com precipitação na faixa de 1.400-1.600mm anuais, bem distribuída durante o ano. O material de origem do solo compreende desde granitos até arenitos. Na porção sudeste, a vegetação original predominante é do tipo floresta subtropical perenifólia, enquanto no restante da área predomina a vegetação de campo subtropical úmido (FASOLO *et al.*, 2002).

De acordo com o IBGE (2018), no censo de 2010 a população de Castro era de 67.084 habitantes, com uma estimativa que ultrapassa os 71.151 habitantes para o ano de 2018. Em 2016, Castro obteve um Produto Interno Bruto (PIB) de aproximadamente R\$ 2,507 bilhões, deste total, aproximadamente R\$ 548 milhões (22%) foram oriundos diretamente da agropecuária e outros 428 milhões (19%) têm origem industrial (IBGE, 2019).

FIGURA 2. USO DO SOLO E LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE CASTRO



Fonte: Autor, com dados do IBGE (2018)

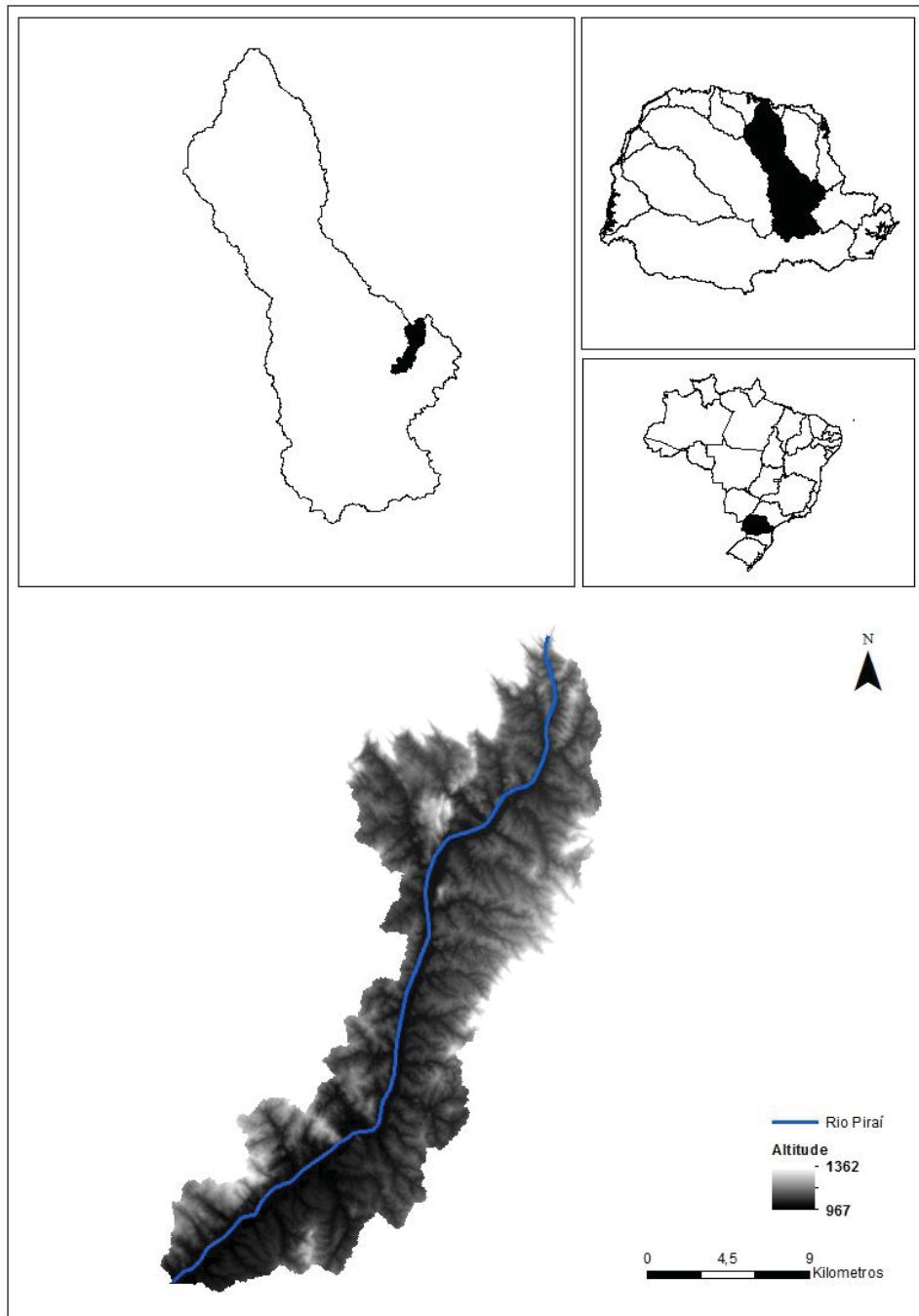
4.1.2 Caracterização da microbacia do rio Piraí

A microbacia do rio Piraí (Figura 3) faz parte da bacia hidrográfica do rio Tibagi, sendo este dividido por estações. A estação em que se encontra o rio Piraí é a Tijuca Preto, que possui uma área de drenagem total de 344,8 km² e disponibilidade hídrica de 1,89 m³ s⁻¹ (SEMA, 2009). A área de drenagem da bacia encontrado na literatura ficou próximo ao encontrado utilizando o software ArcGIS 10.1, que foi de 346,7 km². De acordo com a ANA (2017), o rio Piraí está enquadrado na classe 2, com vazão de referência de 716,2 L s⁻¹ no local em que recebe o aporte de resíduos da ETE Piraizinho. Na microbacia formada pelo Rio Piraí e seus tributários encontra-se a Floresta Nacional, que apresenta significativa importância à conservação da qualidade dos recursos hídricos, na medida em que se situa num contexto de grande concentração de nascentes. A rede de drenagem da área da Floresta Nacional de Piraí do Sul é caracterizada por cursos d'água com largura inferior a 2 m, sendo que suas nascentes são utilizadas para abastecimento interno e de parte da população do entorno (ICMBIO 2016).

No que se refere à rede hidrográfica, o rio Piraí é um importante afluente do rio Iapó, que por sua vez desagua no rio Tibagi. O rio Tibagi é original do Primeiro Planalto Paranaense, passando pela Escarpa Devoniana por meio de um imponente canyon retilíneo (Guartelá) de direção NW-SE. Tal canyon é controlado por estruturas rúpteis associadas ao eixo do Arco de Ponta Grossa, na região de Campos Gerais (MELO *et al.*, 2014).

O solo da região é composto principalmente por Cambissolo (37% da área) e Latossolo Vermelho distrófico (32%), possuindo elevado potencial agrícola, com estabilidade ambiental, por ser profundo e com alta permeabilidade (MELO *et al.*, 2014). A ocupação e uso do solo na região da bacia hidrográfica do rio Tibagi possui em sua metade sul, além das áreas de reflorestamento e pastagem, áreas destinadas para cultivo de soja, milho, feijão e trigo. Na metade norte, a agricultura é mais intensiva, com uma área menor destinada a pastagem. Em geral, a região apresenta culturas e pastagens em 45% de seu território, 13% é reflorestamento, 22% mata e 1,5% é área urbana (UGRH-PARANAPANEMA, 2019).

FIGURA 3. IMAGEM DA BACIA DO RIO PIRAÍ OBTIDA POR MEIO DO SOFTWARE ARCGIS 10.1



Fonte: Autor, com dados do IBGE (2018)

4.1.3 Uso da água do rio Pirai

O rio Pirai é uma importante fonte de água para os municípios que o englobam (Pirai do Sul e Castro), sendo utilizado para diferentes finalidades, como abastecimento público, recreação, turismo, irrigação e consumo industrial, setor que consome a maior parte deste recurso natural. Na Tabela 12 estão descritas as principais atividades realizadas por indústrias às margens do rio Pirai.

TABELA 12. CONSUMO DE ÁGUA NAS PRINCIPAIS INDUSTRIAS NA BACIA DO RIO PIRAÍ

Atividade	Consumo	Captação da água	Destinação do resíduo
Fábrica de papel e celulose	406 m ³ d ⁻¹	Rio Piraí	Rio Piraí
Produção de equipamentos para indústria de celulose	20 m ³ d ⁻¹	Sanepar	Sanepar
Fábrica de palito de fósforo	20 m ³ d ⁻¹	Sanepar e poço artesiano	Sanepar
Fábrica de ração e beneficiamento de cereais	120 m ³ d ⁻¹	Poço artesiano	Sanepar
Processamento de carne	1650 m ³ d ⁻¹	Rio Piraí	Rio Piraí
Indústria de laticínios	890 m ³ d ⁻¹	Rio Piraí	Rio Piraí
Captação de água para abastecimento publico	801 m ³ d ⁻¹	Rio Piraí	Rio Piraí
Captação de água para abastecimento publico	1308 m ³ d ⁻¹	Córrego das Brotas	Rio Piraí

A fabrica de papel e celulose está localizada nas coordenadas geográficas latitude 24°36'52,3" S e longitude 49°58'12,20" O. A empresa conta com a certificação ISO 14001, sendo assim espera-se que atenda a todos os requisitos de tratamento estabelecidos na lei. De acordo com informações coletadas no próprio site da empresa, a unidade de celulose de Piraí do Sul conta com um sistema de tratamento avançado para os resíduos oriundos da produção. Há também os resíduos domésticos dos funcionários, que no ano de 2018, foram em torno de 300 pessoas. A empresa não forneceu maiores informações a respeito do monitoramento destes resíduos.

A empresa de processamento de carne está localizada no município de Castro, latitude 24°42'55,5" S e longitude 49°59'27,5" O. De acordo com o relatório de sustentabilidade da

empresa, em 2018 foram tratados mais de 600.000 m³ de resíduos líquidos, em média 1.644 m³ d⁻¹. Para tanto, utilizam um sistema de tratamento primário, para remoção de sólidos grosseiros, um secundário com tratamento aeróbio em lagoa facultativa, seguido de um tratamento terciário, não informado. Além da geração e tratamento dos resíduos oriundos do processamento da carne, a empresa ainda possui a geração de resíduos domésticos de seus funcionários, que no total foram 1496 pessoas no ano de 2018.

A indústria de laticínio, está localizada próximo a empresa de processamento de carne, no município de Castro (latitude 24°43'23,7" S e longitude 49°59'15,9" O). De acordo com o relatório anual da empresa, em 2018 foram tratados aproximadamente 325.000 m³ de resíduos líquidos, utilizando um sistema de tratamento primário, secundário com tratamento aeróbio em lagoa facultativa e um terciário. A unidade de processamento de leite possuía no ano de 2018 um total de 359 funcionários, resultando ainda na geração de resíduos domésticos.

A captação de água para o abastecimento público é realizada em diferentes rios, sendo um no rio Piraí e outro no córrego das Brotas, totalizando 2109 m³ dia⁻¹. O esgoto doméstico gerado no município de Piraí do Sul é tratado na ETE Piraizinho e destinado no rio Piraí. A ETE Piraizinho está localizada nas coordenadas geográficas latitude 24°32'23,8" S e longitude 49°57'25,6" O. A ETE visa apenas a remoção de carga orgânica, por meio de tratamento secundário utilizando reator anaeróbio do tipo UASB, filtro biológico e desinfecção por hipoclorito de sódio. De acordo com o relatório de esgoto sanitário municipal, elaborado pela ANA (2019), a ETE de Piraí do Sul atendeu em 2019 cerca de 17 mil pessoas, aproximadamente 73,4% da população, resultando na entrada de 670,7 kg de DBO por dia. A vazão média foi em média 1440 m³ dia⁻¹ (16,7 L s⁻¹) com carga de 187,8 kg de DBO, acarretando em uma eficiência de 72% na remoção da carga orgânica, porém pequena remoção de micronutrientes (Nitrogenados e fosforados).

4.1.4 Pontos de coleta

Os pontos de coleta foram escolhidos levando em consideração as características do uso do solo do local, a fim de obter amostras que possam representar a contaminação urbana, rural e industrial. A localização exata pode ser observada na

Figura 4. Para melhor compreender as características do rio foram calculadas, em cada ponto, a área de drenagem e a vazão estimada, com uso da ferramenta ArcHydro do software ArcGIS e por meio do método racional, respectivamente.

O ArcGIS é um sistema de informações geográficas (GIS) para trabalhar com mapas e informações geográficas. É usado para criar e usar mapas, compilar dados geográficos, analisar informações mapeadas, compartilhar e descobrir informações geográficas em um banco de dados. Aliado ao ArcGis é possível utilizar o ArcHydro, que é uma estrutura de dados GIS que vincula dados hidrológicos à modelagem de recursos hídricos e métodos de tomada de decisão. O modelo de dados da ArcHydro padroniza as estruturas de dados da água para que os dados possam ser usados de maneira consistente e eficiente com o objetivo de resolver problemas de recursos hídricos em qualquer escala espacial (ESRI, 2019).

O método sintético trigonal (Eq. 1) é um método simples e usual para estimar a vazão máxima de projeto em uma bacia. Para uma chuva efetiva de uma dada duração, o volume de chuva, que é igual ao volume escoado superficialmente, é proporcional à intensidade dessa chuva. Como os hidrogramas de escoamento superficial correspondem a chuvas efetivas de mesma duração, têm o mesmo tempo de base. Um percentual do total precipitado que escoa, superficialmente é influenciado pela cobertura vegetal, classe de solos, declividade e tempo de retorno da precipitação (TUCCI, 2001).

$$Qp = \frac{020836 \times A \times Pe}{Tp} \quad 1$$

Em que Qp é a vazão máxima de projeto ($m^3 s^{-1}$), Pe é a precipitação efetiva acumulada (mm), A a área da bacia (Km^2) e Tp é o tempo de pico do hidrograma (horas). Para cálculo foi considerado um solo do tipo barrento com 20 a 30% de argila, em uma bacia rural. O uso do solo considerado foi de cultura de grãos e curvas de nível em boas condições.

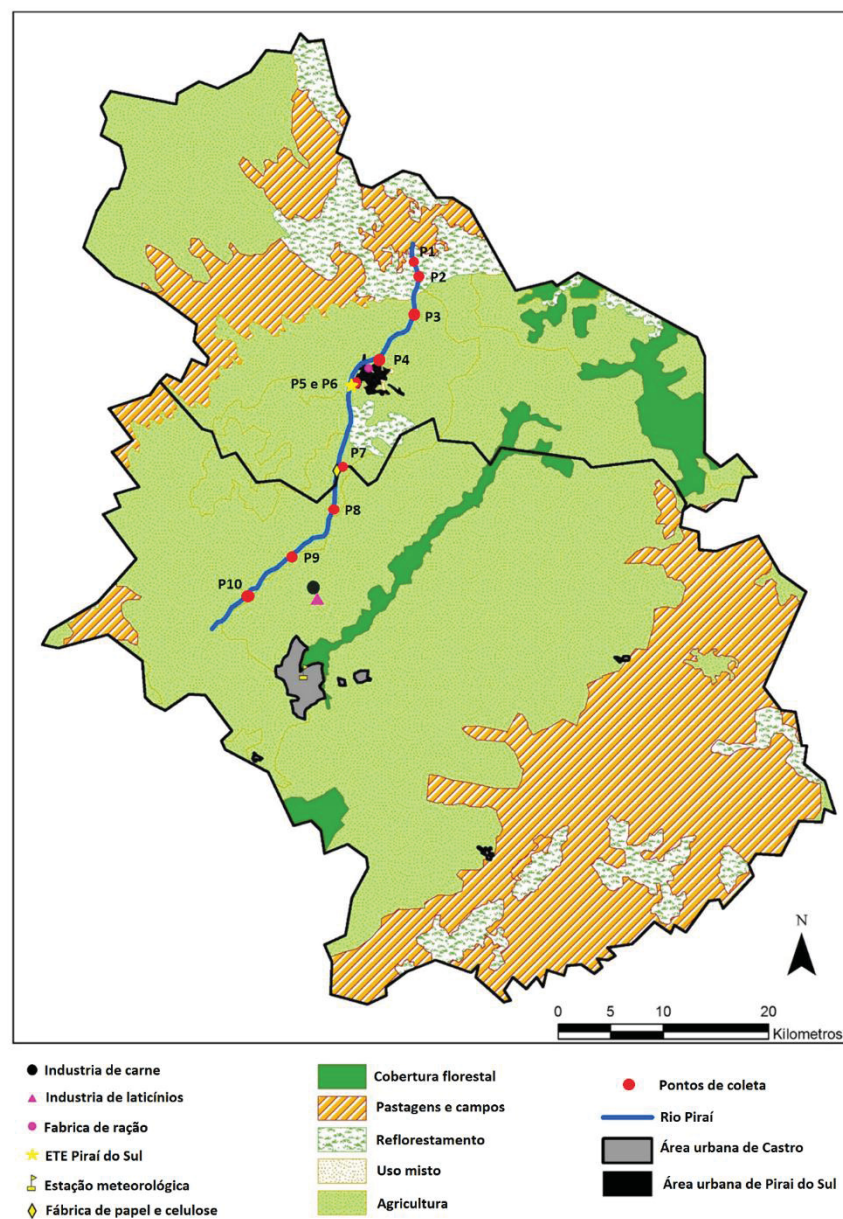
Para estimativas das vazões mínimas, foi utilizado um mapa de vazões mínimas da Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental-SUDERHSA (Anexo 1). Estas vazões foram estimadas para um tempo de recorrência de 10 anos e 7 dias de duração de estiagem, utilizando dados de 57 estações fluviométricas e série de dados históricos de 10 anos. Para análise dos dados foi utilizado a distribuição de probabilidade extrema tipo III (PARANÁ, 2019).

As vazões máxima e mínima calculadas podem ser observadas na Tabela 13, estas vazões são de grande importância para a interpretação dos resultados encontrados neste estudo, já que as concentrações dos micopoluentes no rio podem ser afetados pela vazão.

TABELA 13 VAZÕES MÁXIMAS E MÍNIMAS DO RIO PIRAÍ

Ponto de coleta	Área de drenagem (km ²)	Vazão máxima (m ³ s ⁻¹)	Vazão mínima (m ³ s ⁻¹)
P1	4,600	0,47	0,01380
P2	12,52	1,29	0,03756
P3	31,88	3,28	0,09564
P4	110,18	11,35	0,33054
P5	168,76	17,38	0,50628
P6	170,89	17,60	0,51267
P7	210,58	21,69	0,63174
P8	240,78	24,80	0,72234
P9	308,35	31,76	0,92505

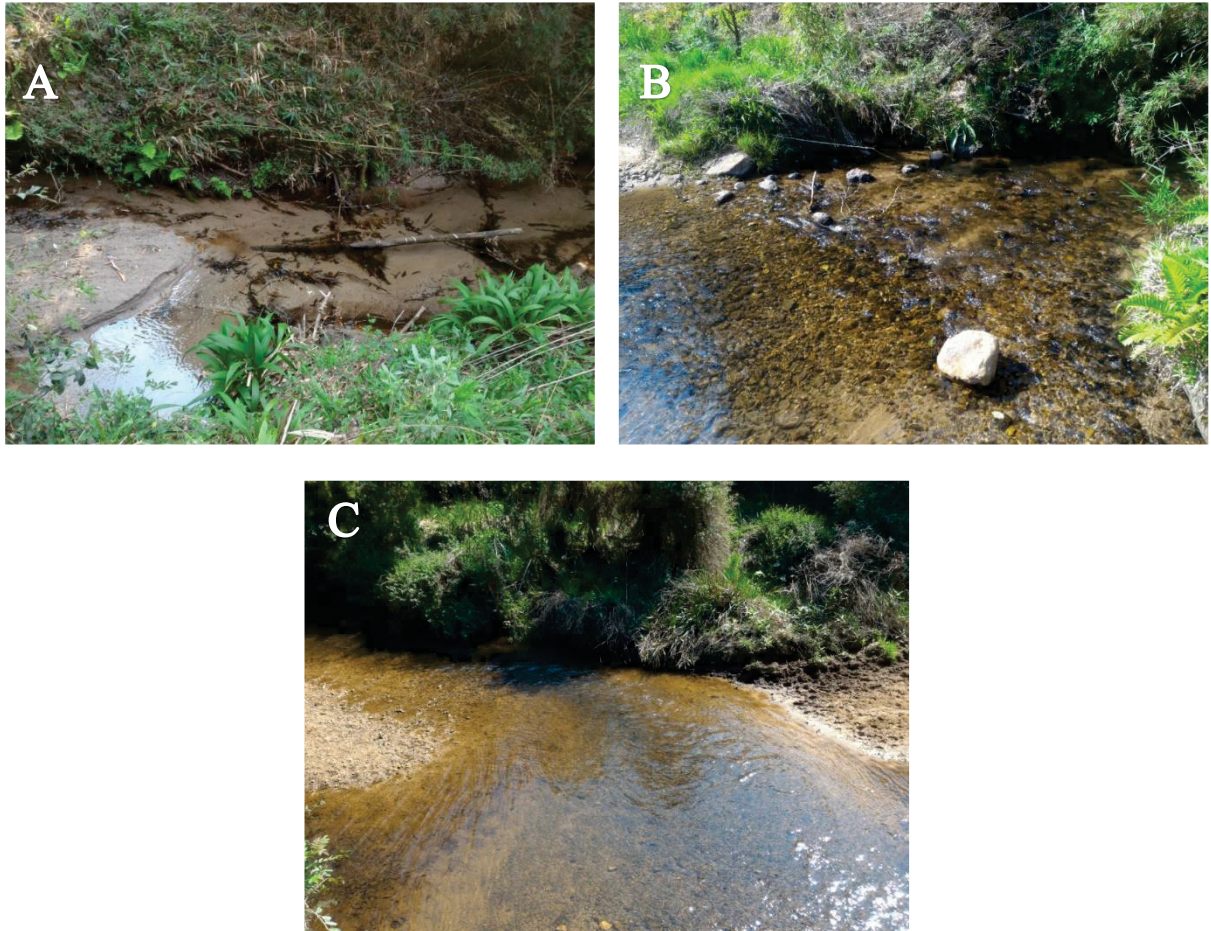
FIGURA 4. USO DO SOLO NOS MUNICÍPIOS DE CASTRO E PIRAÍ DO SUL



Fonte: Autor, com dados do IBGE (2018)

Os pontos de amostragem a montante do perímetro urbano (Figura 5) são os pontos 1, 2 e 3.

FIGURA 5. PONTO DE COLETA 1, 2 E 3 NO RIO PIRAÍ A MONTANTE DO PERIMETRO URBANO



Fonte: Autor

O ponto 1 (Figura 5 A) está localizado próximo à nascente do rio (latitude $24^{\circ}26'04,45''$ S e longitude $49^{\circ}53'57,90''$ O), no interior de uma unidade de conservação. Espera-se, assim, a obtenção de uma amostra com pouca ou nenhuma ação antropogênica.

O segundo ponto de coleta (Figura 5 B) encontra-se na extremidade da unidade de conservação (são latitude $24^{\circ}26'52,2''$ S e longitude $49^{\circ}53'41,2''$ O), porém muito próximo a áreas de cultivo intenso. É a primeira amostra em local possivelmente afetado pelas ações antropogênicas.

O ponto 3 (Figura 5 C) está totalmente inserido em uma área de cultivo intenso, recebendo aporte grande de carga poluidora da zona rural. As coordenadas geográficas são latitude $24^{\circ}28'48,3''$ S e longitude $49^{\circ}53'56,1''$ O.

Os pontos inseridos no perímetro urbano são os pontos 4, 5 e 6 e podem ser observados na figura 6.

FIGURA 6. PONTOS DE COLETA 4, 5 E 6 NO RIO PIRAIÁ INSERIDOS NO PERÍMETRO URBANO



Fonte: Autor

O ponto 4 (Figura 6 A) situa-se na periferia do município de Piraí do Sul (Latitude $24^{\circ}31'11,7''$ S e Longitude $49^{\circ}55'56,2''$ O), sendo o primeiro a receber contaminação advinda da zona urbana.

O ponto de coleta 5 (Figura 6 B) também está localizado no perímetro urbano (latitude $24^{\circ}32'22,5''$ S e longitude $49^{\circ}57'20,0''$ O), a cerca de 100 m de distância da ETE, servindo como padrão para determinar a carga poluidora advinda da estação de tratamento.

Após a estação de tratamento foi realizada a coleta do ponto 6 (Figura 6C), localizado a aproximadamente 100 m do local de lançamento do esgoto, o que possibilita a quantificação da carga poluidora da ETE. As coordenadas geográficas são latitude $24^{\circ}32'24,3''$ S e longitude $49^{\circ}57'20,1''$ O.

Os pontos de coleta a jusante do perímetro urbano são os pontos 7, 8, 9 e 10. Ambos os pontos podem ser observados na Figura 7.

FIGURA 7. PONTOS DE COLETA 7, 8, 9 E 10 NO RIO PIRAÍ LOCALIZADOS A JUSANTE DO PERÍMETRO URBANO



Fonte: Autor

O ponto de coleta 7 é o primeiro a jusante do município (Figura 7 A), localizado em uma área de cultivo, foi escolhido para avaliar a capacidade de depuração do rio. As coordenadas geográficas são latitude 24°36'46,0" S e longitude 49°58'02,7" O.

O ponto 8 (Figura 7 B), além de estar em uma zona de intenso cultivo, também está localizado a jusante de uma indústria de celulose, latitude 24°38'52,1" S e longitude 49°58'18,8" O.

O nono (Figura 7 C) e o décimo (Figura 7 D) pontos, assim como os dois anteriores, estão em uma área de intenso cultivo, recebendo aporte de contaminantes de origem rural. As coordenadas para o ponto 9 são latitude 24°41'19,7" S e longitude 50°00'41,3" O. Para o ponto 10, as coordenadas são latitude 24°43'21,9" S e longitude 50°03'08,2" O.

4.2 AMOSTRAGEM

Para a realização das análises físicas e químicas da água coletou-se 1,5 L de amostra em cada ponto. Do total coletado, 1 L foi armazenado em frasco do tipo âmbar e destinado para análises dos contaminantes emergentes. O restante da amostra, 0,5 L, foi destinado para as análises de nutrientes, utilizando como recipiente de coleta garrafas tipo politereftalato de etileno (PET) de 0,5 L cada. Após a coleta, as amostras foram preservadas em caixas térmicas a 4 °C até a chegada no laboratório. As análises de nutrientes e extração dos contaminantes emergentes foram realizadas no mesmo dia da coleta.

Amostras de água superficial e de sedimento foram coletadas em 4 campanhas de amostragem. O período de coleta foi escolhido para atender um ciclo agrícola completo, em diferentes épocas do ano (Tabela 14). Foi possível, assim, analisar a contaminação do rio durante todo o período de plantio e colheita das culturas cultivadas. Um fator muito importante e que deve ser levado em consideração para análise dos resultados é o volume de água no rio, que por sua vez é influenciado pelo regime de chuvas. Sendo assim para que se possa relacionar o regime de chover com a concentração dos analitos na água, foi apresentado a precipitação acumulada dos dias que antecederam a coleta (Tabela 14). Na coleta 3 não foi possível realizar a amostragem no ponto 1, devido à obstrução do caminho pela queda de árvores, o que impossibilitou o acesso ao local.

TABELA 14. DATA DE COLETAS DAS AMOSTRAS E QUANTIDADE DE PONTOS AMOSTRADOS

Coleta	Data	Pontos coletados	Precipitação (mm)
Coleta 1 – C1	18/09/2017	10	0,00
Coleta 2 – C2	05/12/2017	10	0,00
Coleta 3 – C3	10/03/2018	9*	30,9
Coleta 4 – C4	24/07/2018	10	12,1

Nota: * Não foi realizada a coleta no ponto 1, devido a impossibilidade em acesso.

A precipitação refere-se aos 7 dias que antecederam a coleta

Para a coleta de sedimento utilizou-se uma draga do tipo *Petersen*. O conteúdo coletado foi armazenado em sacos plásticos do tipo *zip lock* e armazenado em caixa térmica a 4° C, até a chegada em laboratório. O preparo das amostras para análise de contaminantes emergentes e de nutrientes, em água e sedimento, foram realizadas no Laboratório de Estudos

Avançados em Química Ambiental (LEAQUA). As análises de contaminantes emergentes foram executadas no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA), ambos na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

4.2.1 Preparo das vidrarias e materiais das coletas

Para a realização das coletas e análises, todas as vidrarias e utensílios utilizados foram previamente descontaminados. A descontaminação das garrafas do tipo âmbar foi realizada utilizando um processo de limpeza interna, preenchendo o recipiente com detergente extran® 5% v/v e ultrassonificando-o por 15 minutos. Em seguida, o interior das garrafas foram enxaguados com solvente, a fim de realizar uma limpeza mais refinada. As garrafas pet foram descontaminadas em ácido clorídrico 5% v/v por 24 horas e depois enxaguadas com água deionizada.

Todos os materiais e vidrarias utilizados para as coletas e análises passaram por um processo de limpeza, que consistiu inicialmente por uma lavagem com água corrente, em seguida submersas em detergente extran® 5% por 24 horas e por fim enxaguados com água deionizada. As vidrarias não volumétricas foram inicialmente limpas em água corrente, submersas em ácido clorídrico 5% por 24 horas, em seguida limpas com água deionizada, secas e por fim calcinadas em mufla a 550°C por 2 horas, conforme metodologia adaptada de Ghiselli (2006).

4.3 PADRÕES E REAGENTES UTILIZADOS

Todos os padrões analíticos, utilizados nos processos de validação da metodologia de análise das amostras, e o derivatizante (BSTFA com 1% TMCS) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Os cartuchos SPE HLB 12 mL e 1000 mg de fase adsorvente foram adquiridos da Supelco, já os cartuchos C18 de 6 mL de 1000 mg da Chromabond. Os solventes utilizados, tanto no preparo de amostras como na análise cromatográfica, foram de grau HPLC (High performance liquid chromatography) das marcas Sigma Aldrich e J.T.Baker. A água ultrapura utilizada foi obtida por meio do equipamento da Milipore®. Os gases N₂ e He foram adquiridos da White Martins, com 99,999% de pureza. Para a filtração das amostras de água, foram utilizadas membranas de acetato de celulose 0,45 µm da marca analítica.

As soluções padrão estoque foram preparadas em água ultrapura e em MeOH a 100 mg mL⁻¹, armazenadas protegidas da luz a -4°C até à sua utilização. Também foram preparadas soluções intermediárias de 10 mg mL⁻¹ para análise individual de cada substância. Para o

preparo do mix de solução padrão dos compostos foram realizadas diluições apropriadas da solução mãe. Antes de se iniciar o processo de desenvolvimento da metodologia de extração, foi desenvolvido e validado a metodologia para análise cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e adaptado e validado a metodologia para análise em cromatografia gasosa (CG).

4.4 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS ANALISADOS NA ÁGUA

Para o monitoramento dos parâmetros físicos e químicos da água foram utilizadas as análises citadas na Tabela 15. As determinações de temperatura, pH, concentração de OD, saturação de oxigênio, salinidade, potencial redox e condutividade foram realizadas *in situ*, com o uso de uma sonda multiparâmetros da marca Hanna, modelo HI9828. Para a turbidez foi utilizado um turbidímetro da marca Hanna, modelo HI98703.

TABELA 15. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NAS AMOSTRAS LÍQUIDAS.

Parâmetro analisado	Metodologia	Referência
pH	Sonda multiparâmetros	
Concentração de OD	Sonda multiparâmetros	
Turbidez	Turbidímetro	
Ortofosfato	Método do Ácido Ascórbico	APHA, 2005
N-Amoniacal	Método do Fenol	APHA, 2005
N-Nitrito	Método colorimétrico	APHA, 2005
N-Nitrato	Método da redução do Cádmio	APHA, 2005
Micropoluentes analisados em CG	Metodologia adaptada	Kramer (2016)
Micropoluentes analisados em CLAE	Metodologia desenvolvida	Autor

4.5 PARÂMETROS QUÍMICOS ANALISADOS NO SEDIMENTO

Para a realização das análises químicas, inicialmente, o sedimento foi macerado e peneirado em peneira de 120 µm. Segundo Folk; Ward (1957), a granulometria da amostra sólida é um importante fator para as análises, pois pode trazer economia de materiais, bem como aumentar a disponibilidade do analito.

As análises de contaminantes emergentes foram realizadas no LEAQUA. Para o desenvolvimento da pesquisa as análises foram executadas como descrito na Tabela 16.

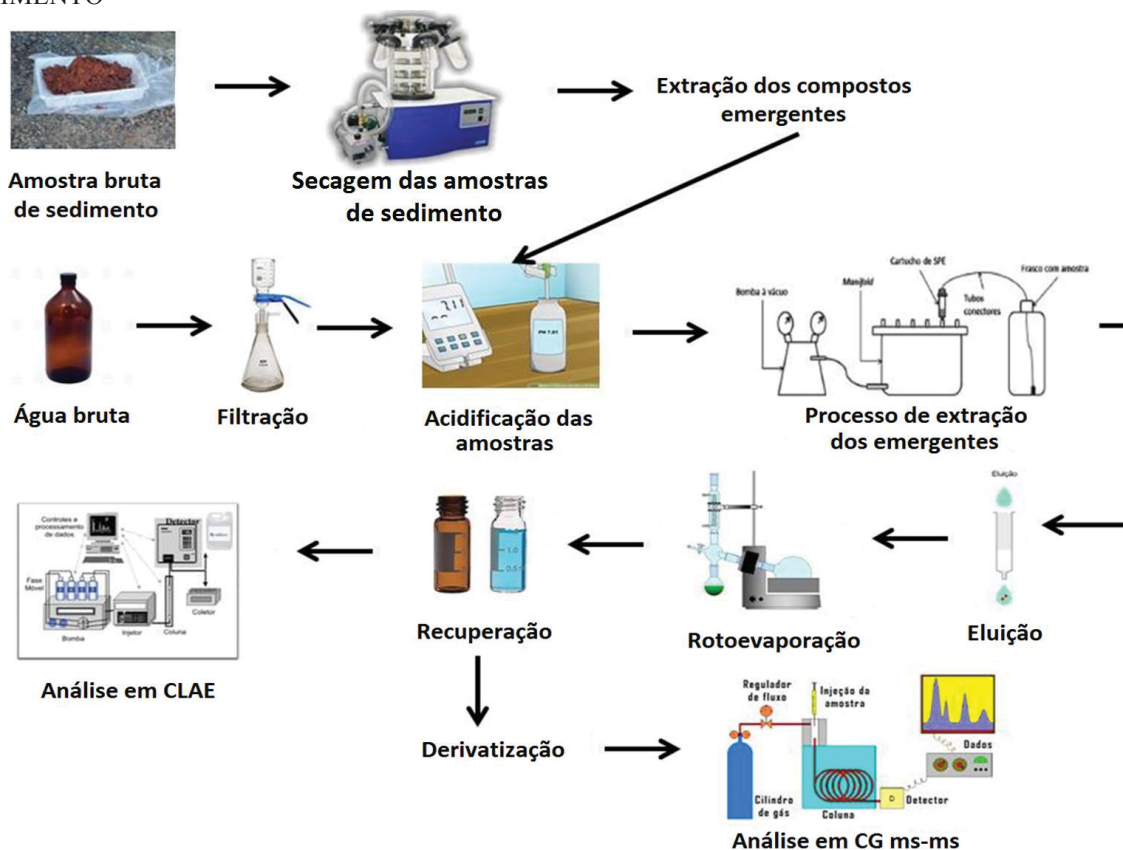
TABELA 16. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NO SEDIMENTO.

Parâmetro analisado	Metodologia	Referência
Micropoluentes analisados em CG	Metodologia adaptada	Kramer (2016)
Micropoluentes analisados em CLAE	Metodologia desenvolvida	Autor

4.6 METODOLOGIA PARA EXTRAÇÃO DE EMERGENTES

Para análise dos contaminantes emergentes as amostras passaram, inicialmente, pelo processo de preparo de amostra e extração. Em seguida, parte da amostra foi utilizada para análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O restante da amostra foi derivatizada e analisada em cromatografia gasosa (CG). Os passos estão descritos na Figura 8.

FIGURA 8. PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES DA ÁGUA E SEDIMENTO



Fonte: Autor

4.6.1 Extração dos contaminantes emergentes da água

O processo de extração consistiu inicialmente no preparo da amostra, que baseia-se na filtração e ajuste do pH. A acidificação foi realizada com HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ até o pH entre 3 e 3,5. No processo de filtração a amostra bruta passou por um filtro de membrana de acetato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$, com o objetivo de remover partículas que pudessem causar danos aos cartuchos e equipamentos.

Após o preparo da amostra, foi realizado o processo de extração em fase sólida e posteriormente eluição. A extração em fase sólida consistiu em percolar as amostras por

cartuchos do tipo HLB, com o objetivo de adsorver os analitos. Em seguida, os cartuchos foram submetidos ao processo de eluição, com a percolação de solventes (6 mL de acetonitrila, 6 mL de acetona e 6 mL de metanol) pelo cartucho, arrastando os analitos junto ao solvente. Os solventes resultantes foram armazenados em balão de fundo chato e submetidos a rotaevaporação à 40 °C até *secura*.

Depois da *secura* total dos solventes no balão, os analitos foram recuperados adicionando 1 mL de acetonitrila ao balão e sonificado por 1 minuto. Em seguida, parte da amostra foi submetida à análise em CLAE e outra parte analisada em CG. Para a análise por cromatografia gasosa, as amostras foram derivatizadas com 15 µL de BSTFA + 1% de TMCS em estufa a 60°C durante 30 minutos.

4.6.2 Extração dos contaminantes emergentes do sedimento

Para a quantificação dos compostos emergentes presentes no sedimento foram realizadas as seguintes etapas: extração dos analitos do sedimento, reconstituição dos analitos, extração em fase sólida e, por fim, análise em cromatografia. Na etapa de extração dos contaminantes emergentes foi utilizada uma metodologia adaptada de Martin *et al.* (2010). Antes de dar início à extração, as amostras de sedimento foram preparadas realizando, inicialmente, o processo de liofilização a -50 °C e vácuo de 0,7 bar no equipamento L101 Liotop da Liobras. Em seguida, as amostras foram trituradas e peneiradas utilizando uma peneira de 120 µm, armazenadas em frascos âmbar e resfriadas a -4 °C, protegidas da luz.

Após o preparo da amostra, foi dado início ao processo de extração com a utilização de 1 g de amostra. Tal processo foi realizado em três fases sucessivas, utilizando como solvente de extração metanol e acetato de etila. A primeira e segunda fase de extração foram realizadas utilizando 5 mL de metanol. Na última fase fez-se uso de 2 mL de acetato de etila. Em cada uma das fases, após a adição do solvente, a amostra foi agitada por 30 segundos e sonificada por 16 minutos. Na sequência, foi centrifugada por 20 minutos a 3600 rpm, com a transferência do material sobrenadante para um balão de fundo chato.

Depois de completado o processo de extração, o material armazenado no balão de fundo chato foi rotaevaporado a uma temperatura de 40°C até *secura*. Para reconstituição foi adicionado 1mL de metanol junto ao balão de fundo chato e sonificado por 1 minuto. O material resultante foi transferido para um balão de 250 mL, avolumado com água ultrapura e corrigido o pH para uma faixa de pH entre 3 e 3,5. Por último, a amostra de 250 mL foi submetida à extração em fase sólida utilizando cartucho C18, e seguindo os procedimentos da análise dos

compostos emergentes em água, submetidos as mesmas técnicas analíticas para análise das mesmas substâncias.

4.7 DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA PARA ANÁLISE DOS COMPOSTOS EMERGENTES

O processo de desenvolvimento da metodologia de extração e análise dos compostos emergentes, presentes na água e sedimento, teve início com levantamento bibliográfico e posterior adaptação. Foram realizados alguns passos, descritos na sequência, para que se alcançasse uma metodologia eficiente e que englobasse o maior número possível de compostos.

4.7.1 Metodologia de análise em CG

Para realização das análises, tanto na água quanto no sedimento, foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa (CG). Os compostos analisados na CG foram fármacos (ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, ibuprofeno, fenoprofeno, genfibrozila, diclofenaco, triclosan, metoprolol, genfibrozila, propranolol, nadolol, naproxeno, fenofibrato, paracetamol e cetoprofeno), hormônios (etinilestradiol, estradiol, estrona, progesterona e hexestrol), defensivos agrícolas (dicloro-difenil-tricloroetano, dicloro-difenil-dicloroetileno, dicloro-difenil-dicloroetano, diclofluanida e aldrin), parabenos (metil, propil, butil, etil e benzil), triclosan e cafeína.

Para a análise de hormônios, fármacos e defensivos agrícolas foi utilizado o equipamento cromatógrafo de fase gasosa (Agilent Technologies 7890), acoplado a um detector de massa triplo quadrupolo (Agilent Technologies 7000) e equipado com amostrador automático (Agilent Technologies 80), em coluna capilar HP-5Msi (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).

O método cromatográfico utilizado foi adaptado de Kramer (2016), conforme os passos: a temperatura inicial do forno foi de 100°C, mantendo-se por 2 minutos, em seguida a temperatura foi elevada a 180°C, a uma taxa de 15°C min⁻¹, passando posteriormente para 270°C a 6°C min⁻¹ e por último até 310°C a 5°C min⁻¹, mantendo-se nesta temperatura por 3 min. O tempo total de análise em CG foi de 33,3 min.

A temperatura do injetor e da linha de transferência foi 280°C, a pressão na coluna cromatográfica foi de 12,93 psi, com um fluxo constante de gás Hélio de 1,2 ml min⁻¹ e injeções de 1 μ L de amostra. O método de ionização foi por Impacto de Elétrons (EI) com uma energia

que variou entre 5 e 35 eV, dependendo do composto analisado, sendo a temperatura da fonte de 250°C em MRM (Modo de Reações Múltiplas).

4.7.2 Metodologia de análise em CLAE

O grupo de antibióticos analisados compreendem os compostos 5,7-dicloro-8-quiloniol (Chloroxine), sulfametaxazol, tilosina e vancomicina. Para a análise desses compostos foi desenvolvido um novo método cromatográfico, utilizando um cromatografo líquido de alta eficiência (CLEA) da marca Agilent modelo 1260, bomba quaternária de 600 bar, equipado com coluna de octadecilsilano (Poroshell 120 EC-C18) com 2,7 μm de diâmetro de partícula, 5 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. O detector utilizado foi do modelo 1260 com arranjo de fotodiodos.

No desenvolvimento do método para definir a melhor separação cromatográfica, foram realizados testes com diferentes fases móveis. A fase que apresentou resultados mais satisfatórios foi a constituída por acetonitrila e água acidificada com ácido clorídrico até pH 3,2. Esse pH apresentou melhor resultado devido ao pKa ácido dos analitos, que graças a essa propriedade apresentou uma melhor recuperação em extração ácida (pH entre 3 e 3,5).

Além da fase móvel, também foram avaliadas variações na proporção da vazão, temperatura da coluna e influência do pH na fase móvel. Espectros de absorção 3D foram realizados a fim de determinar o melhor íon de monitoramento para cada composto. A metodologia que produziu os melhores resultados apresenta as seguintes características: fase móvel em gradiente, com início da corrida composta de 75% de água acidificada e 25% de acetonitrila, passando de forma linear para 55% de água acidificada e 45% de acetonitrila em um período de 20 minutos; injeção de 5 μL ; vazão de 1,0 mL min^{-1} ; temperatura da coluna em 20°C. Os comprimentos de onda monitorados foram: 280nm para 5,7-dicloro-8-quiloniol, 280nm para sulfametoxazol, 254 para tilosina e 230 para vancomicina.

4.8 PARÂMETROS DE MÉRITO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DOS CONTAMINANTES EMERGENTES EM CG E CLAE

Visando garantir a confiabilidade dos resultados das metodologias utilizadas nessa pesquisa, foram realizados processos de avaliação que comprovem sua qualidade e capacidade em fornecer respostas legítimas. De acordo com a ANVISA (2017), a validação de uma metodologia deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método satisfaça às exigências das aplicações analíticas. Foram avaliados no presente trabalho, como parâmetros

de mérito, a seletividade, a linearidade, a sensibilidade, o limite de detecção, o limite de quantificação, exatidão e precisão, segundo as normas estabelecidas na resolução da diretoria colegiada - RDC nº 166, de 24 de julho de 2017 da ANVISA.

4.8.1 Seletividade

Seletividade é a capacidade de uma metodologia de identificar e quantificar um analito de maneira precisa e inequívoca, mesmo quando estiver na presença de outras substâncias (LANÇAS, 2004). Para a determinação da seletividade dos contaminantes emergentes, analisados em CG, foram definidos alguns parâmetros de análise (Tabela 17), como as fragmentações, a energia de colisão e o tempo de retenção.

TABELA 17. PARÂMETROS DE ANÁLISE NO CG

Composto	Fragmentação (m/z)	Energia de Colisão (eV)	Tempo de Retenção (minutos)
IBU	295.0 – 280.0	10	8,858 ± 0,096
FNP	270.1 – 196.0	5	13,000 ± 0,007
AS	267.1 - 209.0	10	7,732 ± 0,038
AAS	195.0 – 177.0	10	7,877 ± 0,060
FNF	360.0 – 273.1	15	20,357 ± 0,017
DCF	367.0 – 242.1	10	17,106 ± 0,012
GFZ	201.1 – 129.0	20	12,260 ± 0,023
CTF	282.0 – 238.9	15	17,244 ± 0,500
NPX	302.2 – 185.0	10	14,214 ± 0,014
PCT	280.0 – 206.0	10	9,628 ± 0,100
ETP	238.2 – 223.1	5	8,193 ± 0,005
METP	224.1 – 209.1	5	7,540 ± 0,003
PROP	252.0 – 195.0	15	9,162 ± 0,006
BUP	266.5 – 210.0	5	10,263 ± 0,006
BZP	300.0 – 193.1	10	15,366 ± 0,008
CAF	194.0 – 109.0	10	11,303 ± 0,035
TRC	362.0 – 347.0	5	14,898 ± 0,007
DLN	276.8 – 205.9	20	17,068 ± 0,060
DDE	246.0 – 176.1	15	16,894 ± 0,100
DDD	236.9 – 201.0	15	18,134 ± 0,080
DDT	236.8 – 165.0	15	18,134 ± 0,800
PRL	144.0 – 115.0	15	15,614 ± 0,265
MTL	223.3 – 72.00	10	14,600 ± 0,086
NDL	210.4 – 420.2	10	19,637 ± 0,292
5CL	215.2 – 158.9	35	27,503 ± 0,130
CPL	217.1 – 121.2	30	23,761 ± 0,027
ETL	394.5 – 255.3	10	28,819 ± 0,213
CML	354.4 – 171.0	30	30,062 ± 0,050
CNL	231.2 – 121.1	30	27,424 ± 0,014
PRG	315.0 – 109.0	20	27,501 ± 0,130
E1	342.2 – 257.2	15	21,379 ± 0,015
E2	416.3 – 326.2	10	22,003 ± 0,011
EE2	425.2 – 193.1	15	23,369 ± 0,131

Fonte: Autor

Outros contaminantes emergentes apresentaram melhores resultados em análises realizadas em CLAE. Nesses casos, os parâmetros de mérito utilizados foram tempo de retenção e comprimento de onda, descritos na Tabela 18.

TABELA 18 PARÂMETROS DE ANÁLISE CLAE

Composto	Comprimento de onda (nm)	Tempo de retenção (minutos)
SLF	280	2,3
VNC	230	0,51
CLX	280	14,73
TLS	254	3,28

Fonte: Autor

4.8.2 Linearidade e sensibilidade

De acordo com a ANVISA (2017), a linearidade de um método deve ser demonstrada por meio da sua capacidade em obter respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração de um analito em uma amostra. Para o estabelecimento da linearidade, deve-se utilizar, no mínimo, 5 (cinco) concentrações diferentes do analito em triplicata. Os resultados de coeficiente de correlação devem estar acima de 0,99 e o coeficiente angular o mais distante possível de zero. Na Tabela 19 são apresentadas as equações da reta, os coeficientes de correlação e os coeficientes angulares, tanto para os compostos analisados em CG quanto em CLAE.

Como pode ser observado na Tabela 19, o coeficiente de correlação de todos os compostos analisados estão acima de 0,99, demonstrando que as análises possuem boa linearidade. Os coeficientes angulares também apresentaram resultados satisfatórios, já que todos são significativamente diferentes de zero. Sendo assim, as análises dos micropoluentes em cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência apresentaram resultados que demonstram possuir linearidade e sensibilidade adequadas, elevando confiabilidade nos resultados.

TABELA 19. EQUAÇÃO DA RETA, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO E ANGULAR

Composto	Equação da reta	Coefficiente de Correlação	Coefficiente Angular
IBU	$y = 1E+06x - 34680$	0,9929	1×10^6
FNP	$y = 8404,9x - 258,74$	0,9942	8×10^4
AS	$y = 7E+06x + 50312$	0,9911	7×10^6
AAS	$y = 1E+07x + 135174$	0,9939	1×10^7
FNF	$y = 44906x - 1025,2$	0,9958	4×10^5
DCF	$y = 792017x - 40000$	0,9933	8×10^6
GFZ	$y = 2E+06x + 10786$	0,9978	2×10^6
CTF	$y = 192660x + 841,17$	0,996	2×10^6
NPX	$y = 4E+06x - 144453$	0,9936	4×10^6
PCT	$y = 8E+06x - 53216$	0,9988	8×10^6
ETP	$y = 8E+06x + 190413$	0,9944	8×10^6
METP	$y = 2E+07x + 649525$	0,9922	2×10^7
PROP	$y = 6E+06x + 139927$	0,9936	6×10^6
BUP	$y = 4E+06x + 21182$	0,9984	4×10^6
BZP	$y = 3E+06x - 86084$	0,9937	3×10^6
CAF	$y = 3E+06x - 134134$	0,9984	3×10^6
TRC	$y = 3E+06x - 149686$	0,9978	3×10^6
DLN	$y = 763916x - 27291$	0,9978	8×10^6
DDE	$y = 5E+06x - 125056$	0,9989	5×10^6
DDD	$y = 1E+07x - 625889$	0,997	1×10^7
DDT	$y = 6E+07x - 2E+06$	0,9977	6×10^7
PRL	$y = 342554x - 1298,1$	0,9967	3×10^6
MTL	$y = 548108x - 7286$	0,9916	5×10^6
NDL	$y = 41938x - 331,76$	0,9928	4×10^5
5CL	$y = 31724x + 1239,2$	0,9905	3×10^5
CPL	$y = 257006x - 10399$	0,9907	2×10^6
ETL	$y = 54189x - 653,63$	0,9966	5×10^5
CML	$y = 5237,9x + 103,36$	0,9945	5×10^4
CNL	$y = 50932x + 2553,7$	0,9902	3×10^5
PRG	$y = 6647,1x - 39,221$	0,9931	6×10^4
E1	$y = 800530x - 9540,2$	0,9965	8×10^6
E2	$y = 396002x + 2039,2$	0,9937	3×10^6
EE2	$y = 14363x + 990,69$	0,9909	1×10^5
SLF	$y = 744751x + 6025$	0,9999	7×10^6
VNC	$y = 946693x - 30642$	0,9937	9×10^6
CLX	$y = 2E+06x + 23055$	0,9998	2×10^6
TLS	$y = 1E+06x + 14632$	0,9996	1×10^6

Fonte: Autor

4.8.3 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) deve ser definido como a concentração abaixo da qual não é possível distinguir de maneira segura se o sinal geral no espectro é proveniente do composto

de interesse ou apenas alteração da linha de base. O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito que pode ser quantificado (AMORIM, 2014).

Para o cálculo do LD e do LQ das amostras foram utilizadas as equações 2 e 3.

$$LD = \frac{3 \times s}{S} \quad 2$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{S} \quad 3$$

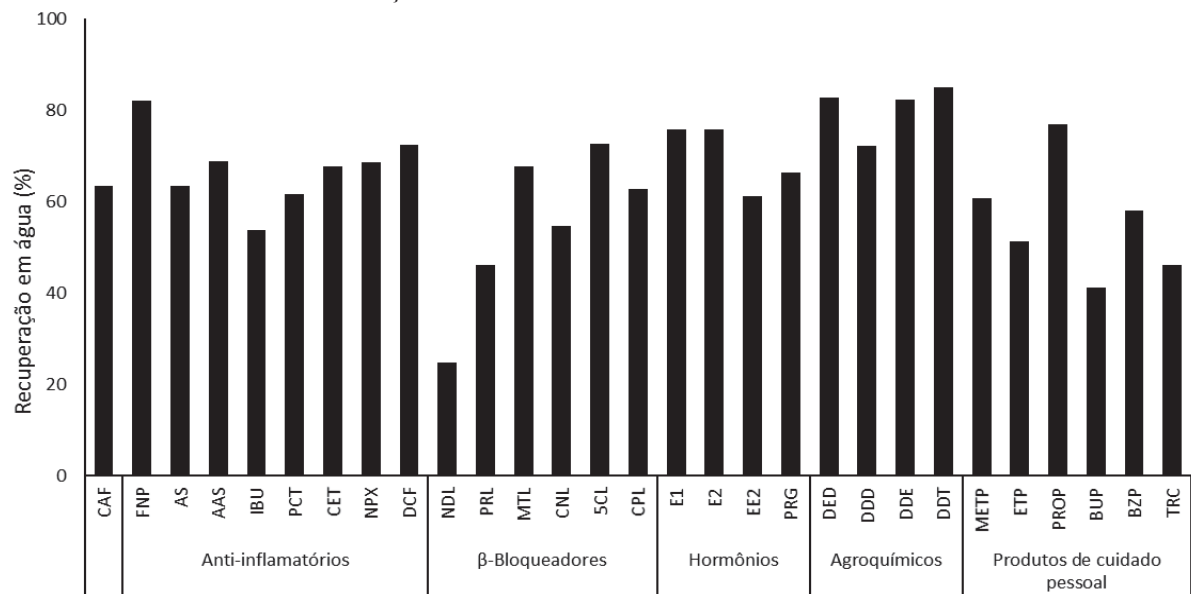
Em que s é o desvio padrão da amostra do branco analisado e S é a sensibilidade do composto. Os limites de detecção e quantificação foram determinados com a finalidade de avaliar os parâmetros analíticos de menor valor detectável e quantificável de um analito em uma amostra. Tais resultados constam na Tabela 20.

4.8.4 Exatidão

A exatidão deve ser obtida por meio do grau de concordância entre os resultados individuais do método em estudo em relação a um valor aceito como verdadeiro (ANVISA, 2017). Neste trabalho, para a análise de exatidão foram realizados ensaios de recuperação dos analitos em água e em sedimento. Para tanto, foi adicionada uma concentração conhecida dos analitos nas amostras e, assim, analisado o quanto foi recuperado pelo método utilizado. Foram utilizadas três concentrações diferentes, sendo elas 0,1 - 0,5 e 1,0 mg L⁻¹, todas em triplicatas.

Os resultados obtidos para as recuperações nas amostras de água (Figura 9) permaneceram entre 24,85% para o composto NDL e 85,05% para o composto DDE, resultando em uma recuperação média de 64,35%. A taxa de recuperação depende de vários fatores, como polaridade e volatilidade, que dificultam a recuperação de muitos compostos quando utilizada apenas uma metodologia.

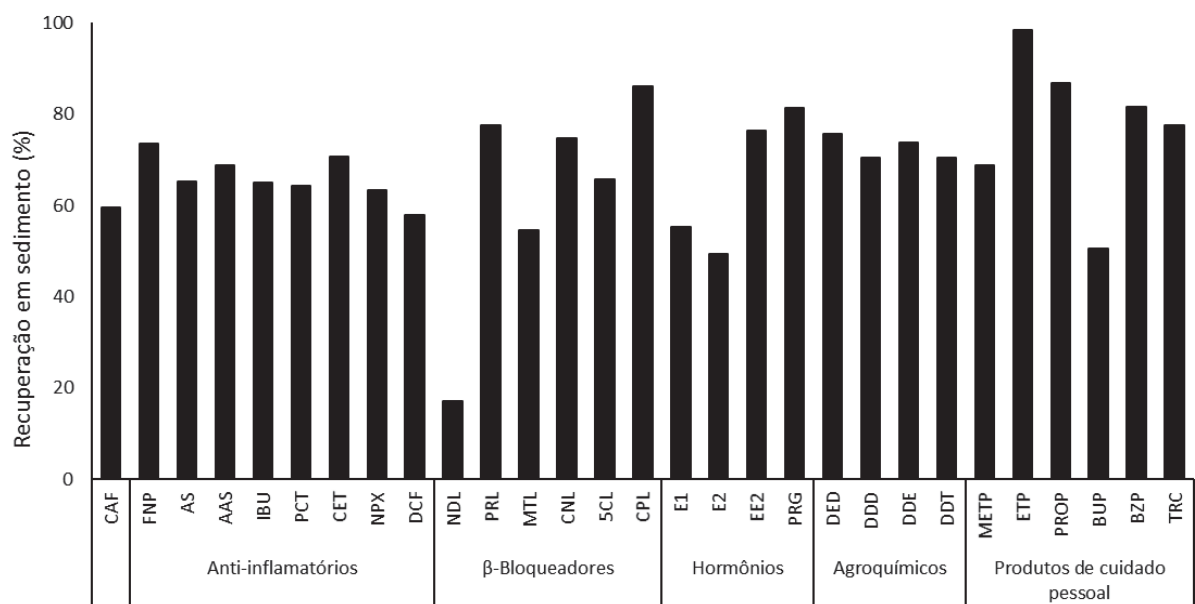
FIGURA 9. TAXA DE RECUPERAÇÃO DOS MICROPOLUENTES EM ÁGUA EM %



Fonte: Autor

Os resultados de recuperação obtidos no sedimento podem ser observados na Figura 10. As recuperações obtidas para as amostras de sedimento variaram entre 17,14% para o composto NDL e 98,45% para o composto ETP, com uma recuperação média de 68,32%. É possível observar que em ambos os casos o composto NDL apresentou a menor taxa de recuperação, indicando que a metodologia utilizada para análise deste composto não é a mais eficiente.

Figura 10. Taxa de recuperação dos micropoluentes em sedimento em %



Fonte: Autor

TABELA 20. LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO, LIMITE DE DETECÇÃO E INTERVALO DE TRABALHO EM mg L⁻¹

Composto	LQ (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	Intervalo de trabalho (mg L ⁻¹)
IBU	0,0516	0,0155	0,0516 – 1
FNP	0,2763	0,0829	0,2763 – 1
AS	0,0591	0,0177	0,0591 – 1
AAS	0,0060	0,0018	0,0060 – 1
FNF	0,0143	0,0043	0,0143 – 1
DCF	0,0015	0,0005	0,0015 – 1
GFZ	0,2102	0,0631	0,2102 – 1
CTF	0,4309	0,1293	0,4309 – 1
NPX	0,0015	0,0004	0,0015 – 1
PCT	0,0018	0,0005	0,0018 – 1
ETP	0,0002	0,0001	0,0002 – 1
METP	0,0388	0,0116	0,0388 – 1
PROP	0,0041	0,0012	0,0041 – 1
BUP	0,0017	0,0005	0,0017 – 1
BZP	0,0005	0,0001	0,0005 – 1
CAF	0,0008	0,0003	0,0008 – 1
TRC	0,0025	0,0007	0,0025 – 1
DLN	0,0023	0,0007	0,0023 – 1
DDE	0,0012	0,0003	0,0012 – 1
DDD	0,0001	0,0001	0,0001 – 1
DDT	0,0001	0,0001	0,0001 – 1
PRL	0,0071	0,0237	0,0071 – 1
MTL	0,0235	0,0071	0,0235 – 1
NDL	0,0123	0,0037	0,0123 – 1
5CL	0,1546	0,0464	0,1546 – 1
CPL	0,0041	0,0012	0,0041 – 1
ETL	0,0064	0,0019	0,0064 – 1
CML	0,1234	0,0370	0,1234 – 1
CNL	0,0412	0,0124	0,0412 – 1
PRG	0,2061	0,0618	0,2061 – 1
E1	0,0043	0,0013	0,0043 – 1
E2	0,0051	0,0015	0,0051 – 1
EE2	0,0486	0,0146	0,0486 – 1
SLF	0,0023	0,0086	0,0023 – 1
VNC	0,0010	0,0020	0,0010 – 1
CLX	0,0001	0,0001	0,0001 – 1
TLS	0,0001	0,0001	0,0001 – 1

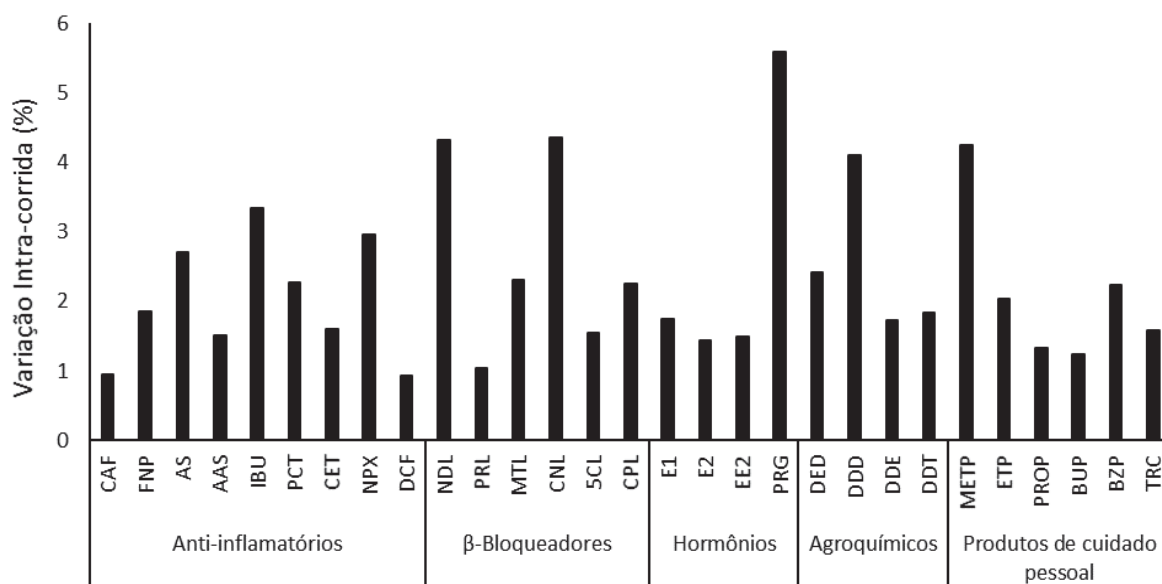
Fonte: Autor

4.8.5 Precisão

A precisão deve avaliar a proximidade entre os resultados obtidos por meio de ensaios com amostras preparadas conforme descrito no método analítico a ser validado, podendo ser expressa por meio da repetibilidade da precisão intermediária. A repetibilidade deve utilizar 3 concentrações (baixa, média e alta), com 3 réplicas em cada nível (ANVISA, 2017).

Para esta pesquisa, os ensaios de repetibilidade e precisão intermediária foram determinados por 3 amostras com concentrações diferentes (0,1; 0,5 e 1,0 ppm), executadas no mesmo dia (intra-corrida) em triplicatas e em 3 dias consecutivos por analistas diferentes (inter-corrida), como descrito pela ANVISA (2003). A variação de repetibilidade intra-dia (Figura 11) resultou em uma variação entre 0,93% para o composto DCF e 5,58% para a PRG, com uma variação média de 2,30%.

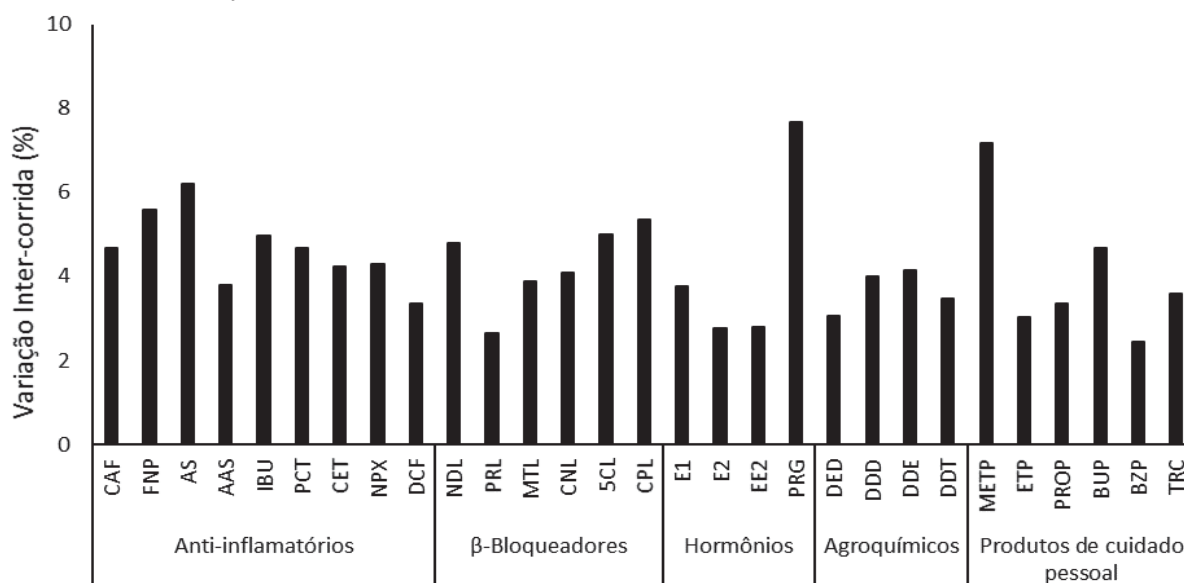
FIGURA 11. VARIAÇÃO INTRA-DIA DA ANALISE DOS MICROPOLUENTES APRESENTADA EM %



Fonte: Autor

Os resultados obtidos para a variação inter-dia podem ser observados na Figura 12. Os valores variaram de 2,43% para o BZP e 7,68% para a PRG, sendo a média igual a 4,26%. Em comparação com a variação intra-dia, é possível observar que nos dois casos a PRG foi o composto com a maior variação entre as análises, indicando que para esta substância a metodologia aplicada deve ser aperfeiçoada. No entanto, como um dos objetivos da pesquisa foi buscar uma metodologia que pudesse englobar o maior número possível de composto, é esperado que alguns apresentem melhores resultados que outros.

FIGURA 12. VARIAÇÃO INTER-DIA DA ANÁLISE DOS MICROPULENTES APRESENTADA EM %



Fonte: Autor

4.9 ANÁLISE DE RISCO

A avaliação dos riscos potenciais dos compostos analisados é um procedimento faseado por etapas. A primeira fase consistiu no monitoramento da exposição do ambiente às substâncias a serem analisadas. Na segunda fase foi realizado um levantamento das informações sobre os efeitos toxicológicos das substâncias analisadas (Tabela 21). A base de dados utilizada para obtenção dos valores de concentração letal média e concentração efetiva mediana foi adquirida da Agência de Relacionamentos de Atividade de Estrutura Ecológica (ECOSAR). Tal agência, por sua vez, é pertencente à Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), que utiliza o software EPIWEB 4.1.1 como principal ferramenta. Para finalizar, foi realizada a análise de risco ambiental para cada substância.

A avaliação de risco foi baseada no Protocolo para Derivação de Critérios de Qualidade da Água para Proteção da Vida Aquática no Brasil (UMBUZEIRO *et al.*, 2011). Para a realização da avaliação do quociente de risco (QR) foram utilizadas as informações da concentração de efeito não observado (CENO), concentração letal média (CL50), concentração efetiva média (CE50) e concentração ambiental medida (CAM). A CENO é utilizada para determinar a concentração que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos durante determinado tempo de exposição. A CL50 e a CE50 determinam a concentração de uma substância que causa a mortalidade da metade dos indivíduos de uma população. CAM é a concentração máxima da substância encontrada no meio ambiente.

Para a maioria das substâncias, o conjunto de dados para prever os efeitos no ecossistema é muito limitado, em geral, apenas dados de toxicidade de curto prazo estão disponíveis. Nestas circunstâncias, é necessário utilizar um fator de avaliação (FA), obtido e reconhecido empiricamente. A aplicação do FA é realizado com a intenção de prever uma concentração abaixo da qual um efeito tóxico provavelmente não ocorrerá (COMISSÃO EUROPEIA, 2003).

Foram realizados QR em três níveis tróficos representativos do ecossistema: peixes, invertebrados (daphnis) e algas verdes. O QR foi avaliado com base nos valores de cada composto em cada ponto de amostragem, de forma individual. O resultado foi expresso como a razão entre a CAM e a CENO, como descrito na equação 4.

$$QR = \frac{CAM}{CENO} \quad 4$$

A CENO aguda foi calculada utilizando os valores de CE50 ou CL50, com um fator de avaliação (FA) 100. Os cálculos realizados individualmente para cada composto utilizaram a equação 5.

$$CENO = \frac{CE50 \text{ OU } CL50}{100} \quad 5$$

Para a estimativa da contribuição total dos contaminantes no ambiente, também denominada quociente de risco total (QRt), foi realizada a soma dos quocientes de risco individual (QRi) de cada ponto amostrado, representando uma mistura dos componentes (ZHANG *et al.*, 2011). A equação 6 foi utilizada para essa finalidade.

$$QRt = \sum QRi \quad 6$$

A análise de risco foi classificada utilizando os critérios citados por Sánchez-Bayo *et al.* (2002). No qual $QR \geq 1$ representa um risco ambiental elevado, valores de QR entre 0,1 e 1 indicam risco médio e $QR > 0,1$ risco baixo. Para análise dos resultados desta pesquisa foi utilizado os dados disponíveis no banco de dados do ECOSAR, que são obtidos por meio de estimativa, levando em consideração o Kow e a solubilidade em água (Tabela 21).

A análise de risco foi realizada em teste crônico para todos os compostos que apresentaram concentração acima do limite de quantificação, também foi calculado o quociente de risco total (QRt).

TABELA 21. CONCENTRAÇÃO LETAL (CL50) DE ACORDO COM ECOSAR

Substância	Nº do CAS	Peixe (96h) ppm	<i>Daphnia</i> (48h) ppm	Alga verde (96h) ppm
CNL	566-88-1	0,00068	0,000692	0,006
CTL	57-88-5	0,000282	0,000298	0,003
CPL	360-68-9	0,000237	0,000253	0,003
ETL	83-48-7	0,0000717	0,0000808	0,00103
CAF	58-08-2	111,495	11,925	0,772
METP	99-76-3	20,432	42,487	18,092
ETP	120-47-8	11,529	22,747	8,961
PROP	94-13-3	6,459	12,091	4,407
BUTP	94-26-8	3,597	6,388	2,154
BZP	94-18-8	3,084	5,341	1,735
TRC	3380-34-5	0,476	0,469	1,665
GFZ	25812-30-0	6,728	4,933	10,568
FNF	49562-28-9	0,659	0,973	0,25
NDL	42200-33-9	208,898	22,609	22,583
PRL	525-66-6	20,179	2,578	1,854
MDL	51384-51-1	81,557	9,383	8,305
FNP	31879-05-7	38,945	26,36	40,592
AS	69-72-7	156,341	52,493	235,76
AAS	50-78-2	777,322	1773,849	866,687
IBU	15687-27-1	41,561	27,848	41,133
PCT	103-90-2	30,253	1,652	14,165
NPX	22204-53-1	193,337	121,546	137,944
CTF	22071-15-4	264,08	164,452	179,455
DCF	15307-79-6	37,655	25,754	41,414
E1	1624-62-0	3,793	2,589	4,126
E2	50-28-2	1,578	1,129	4,0299
EE2	57-63-6	1,269	0,98	3,671
PRG	57-83-0	17,131	6,782	5,573
SLF	723-46-6	410,762	1,872	6,615
VNC	1404-90-6	8474,309	263,835	4631,752
CLX	773-76-2	7,033	3,235	13,565
TLS	1401-69-0	164,658	426,82	525,195
DDT	50-29-3	0,014	0,013	0,059
DDE	72-55-9	0,014	0,015	0,069
DDD	72-54-8	0,087	0,071	0,232
DLN	60-57-1	0,054	0,055	0,214

Fonte: Adaptado de EPA (2019)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de nutrientes e micropoluentes orgânicos (MPOs) foram realizadas com o intuito de melhor compreender as fontes de contaminação, a qualidade da água e o quociente de risco para espécies aquáticas. A fim de correlacionar a poluição hídrica com atividades humanas, foi utilizada a cafeína como indicador de contaminação por esgoto domésticos, como descrito em Ide *et al.* (2013), no qual citam que a presença de cafeína em corpos hídricos está diretamente relacionada com atividade humana intensa.

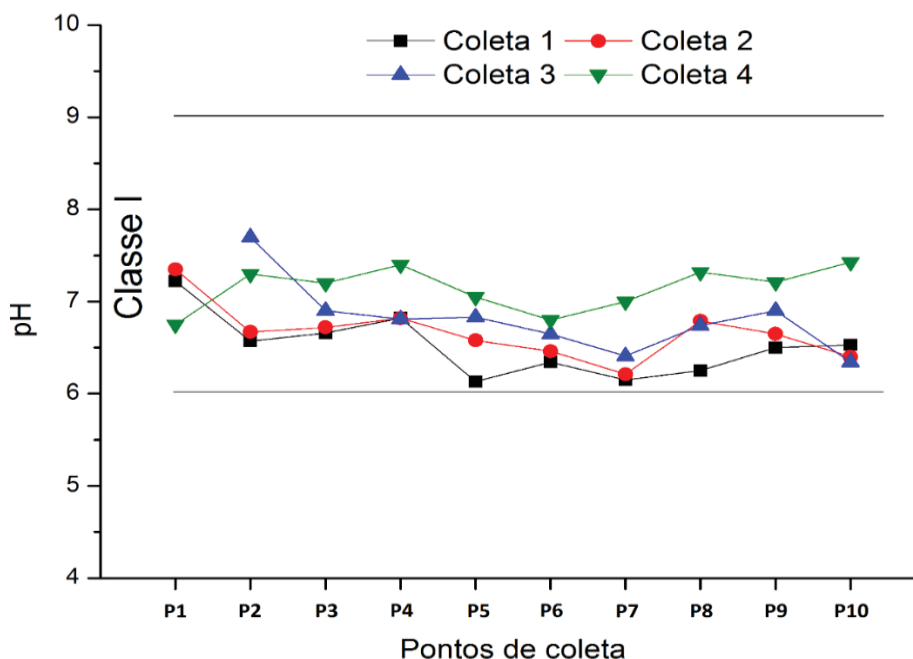
5.1 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

As características físicas e químicas da água são importantes indicadores de qualidade. Alguns desses parâmetros são utilizados no enquadramento de corpos hídricos pela Resolução do CONAMA 357/2005. Dentre eles, os parâmetros que foram analisados nesse trabalho, para avaliar o impacto das atividades humanas nos ambientes aquáticos, foram pH, turbidez, oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e ortofosfato.

5.1.1 pH

O pH é um importante indicador de qualidade da água, pois alterações bruscas neste parâmetro podem resultar em efeitos nocivos na fisiologia de diversas espécies. Os valores de pH em águas naturais são governados principalmente pelo equilíbrio de dióxido de carbono e hidrogenocarbonato, apresentando estabilidade em uma faixa entre 6 a 9 (ESTEVES, 1998). A faixa de pH citada por Esteves como sendo ideal também consta na Resolução CONAMA 357/2005 para qualquer classe de rio. O resultado desta análise pode ser observada na Figura 13.

FIGURA 13. VALORES DE PH DAS AMOSTRAS NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ



Fonte: Autor

Apesar do rio manter a faixa do pH entre 6 e 9 durante todo o seu percurso, é possível observar (Figura 13) que ocorre uma diminuição do pH nos pontos 5, 6 e 7 de todas as coletas. Verifica-se ainda uma elevação no pH dos pontos 8 e 9, com resultados semelhantes aos valores encontrados no ponto 2 das referidas coletas. No ponto 10 da coleta 1, 2 e 3 é possível notar que ocorre diminuição do pH, fato esse que ocorreu, provavelmente, devido ao lançamento dos efluentes das indústrias de processamento de carne e laticínio localizadas próximas a este ponto.

O pH de um corpo hídrico pode ser afetado por substâncias húmicas, por águas residuárias e águas naturais contaminadas (ESTEVEZ, 1998). Portanto, uma das possíveis causas para a diminuição do pH nos pontos analisados é o aumento da carga orgânica no rio. Já que há intensa atividade humana neste percurso do rio, ocorre ainda o lançamento dos resíduos da ETE entre os pontos 5 e 6.

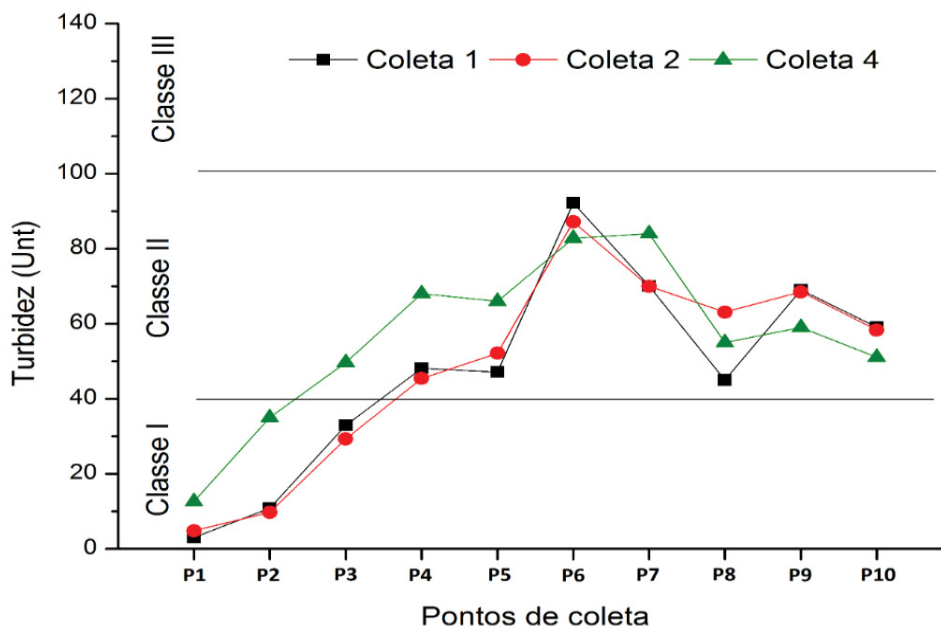
Resultados semelhantes aos apresentados nesse trabalho foram encontrados por Scipioni *et al.* (2017), que analisou os rios da região do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia. Os resultados indicaram que a diminuição do pH no rio ocorre principalmente no perímetro urbano, possivelmente devido a intensa atividade humana e industrial.

5.1.2 Turbidez

A turbidez também é um dos recursos utilizados para avaliar a qualidade da água, mas não pode ser empregada sozinha como indicador, já que alguns rios preservados apresentam

índices elevados de turbidez devido ao teor de sedimento (FILIZOLA *et al.*, 1999). Assim como o pH, a turbidez também é utilizada pelo CONAMA 357/2005 para estabelecer a classe do rio. Os resultados referentes a turbidez estão mostrados na Figura 14. Os dados apresentados estão desfalcados da coleta 3, fato este que ocorreu devido a problemas com o equipamento utilizado para este fim.

FIGURA 14. RESULTADO DE TURBIDEZ NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAI



Fonte: Autor

De acordo com estes resultados, o rio Pirai pode ser classificado como de classe I nos pontos 1 até 3, ocorrendo uma elevação do parâmetro no ponto 4, o que fez com que o rio passasse para a classe II. É possível observar que a elevação da turbidez do rio teve início no ponto 3, atingindo valores que se enquadram como classe II no ponto 4, localizado no início do perímetro urbano. Em ambientes urbanos não preservados é possível correlacionar a turbidez com a presença de coliformes termotolerantes, que indicaram altos teores de microrganismos. Portanto, elevação nas taxas de turbidez podem estar relacionadas ao lançamento inadequado de efluentes não tratados (VON SPERLING, 2005). Embora os valores de turbidez não classifiquem o rio como de classe III, o fato de ocorrer uma rápida elevação deste parâmetro em pontos dentro do perímetro urbano pode ser um forte indicador de contaminação de coliformes termotolerantes.

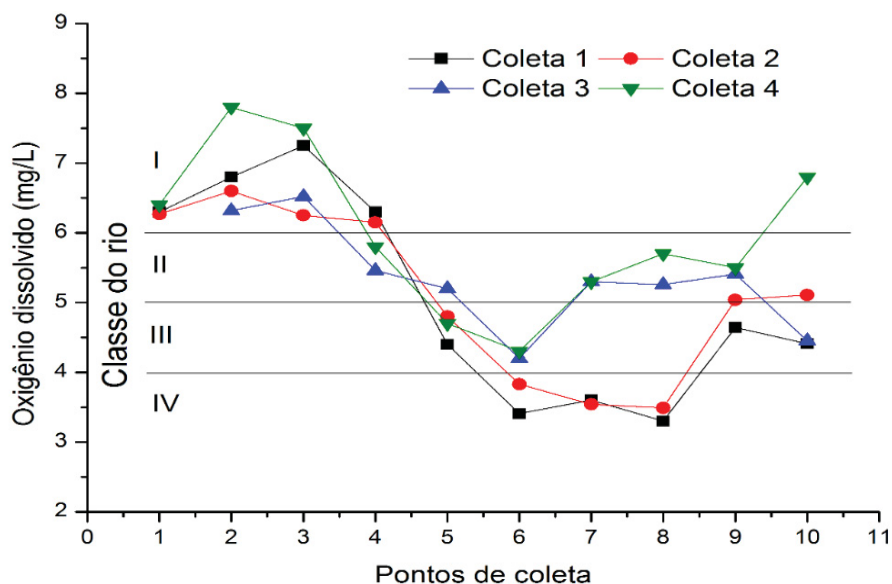
Confrontando os valores encontrados nas análises de turbidez com os encontrados nas análises do pH, observa-se uma semelhança, indicando novamente que a acentuada atividade

humana está contribuindo para o crescimento destes valores. Resultado semelhante foi relatado por Brehm (2017), que analisou a qualidade da água nos rios da Região Metropolitana de Curitiba. Os resultados também indicaram forte relação da turbidez com intensa atividade humana na região, sendo o lançamento dos resíduos da ETE apontado como a principal causa da elevação da turbidez.

5.1.3 Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) é frequentemente utilizado para avaliar a qualidade da água em diferentes reservatórios e bacias hidrográficas. Esse parâmetro é fortemente influenciado pela combinação de características físicas, químicas e biológicas do corpo hídrico. Portanto, o fluxo de OD pode ser afetado pela presença de substâncias químicas, matéria orgânica, amônia e sólidos suspensos voláteis (GARDINALI; ZHAO, 2002). Devido a importância do OD para a manutenção do ecossistema aquático, essa variável é utilizada pelo CONAMA 357/2005 para a classificação de rios. Os resultados de OD constam na Figura 15.

FIGURA 15. RESULTADO OD (mg L^{-1}) NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAÍ



Fonte: Autor

Segundo os valores determinados pelo CONAMA 357/2005, o rio Pirai pode ser enquadrado como classe I nos pontos 1, 2 e 3. Todavia, sua qualidade diminui do ponto 4 até o 8, atingindo valores de OD que o rebaixam para um rio de classe IV nas coletas 1 e 2, sendo impróprio para consumo ou recreação. No ponto 9 o rio apresenta concentrações de OD mais

elevadas, podendo ser classificado como classe II, considerando valores encontrados nas coletas 2, 3 e 4. Os resultados apresentados aqui demonstram que a qualidade do rio é negativamente afetada quando passa pelo perímetro urbano, apresentando capacidade de autodepuração ao longo do seu trajeto.

A redução do OD ocorre durante a passagem do rio pelo perímetro urbano, porém os resultados indicam que o lançamento de efluentes da ETE têm a maior contribuição para a redução do OD. Analisando a Figura 15, notou-se que assim que o rio passa pelo perímetro urbano inicia-se o processo de autodepuração. No ponto 9 das coletas 2, 3 e 4 o rio atinge concentrações que possibilitam o seu enquadramento novamente como classe II. Ainda é possível observar que nas coletas 1 e 3, o ponto 10 apresentou redução nos valores de OD. Tal fato ocorreu, possivelmente, em razão da elevação da carga orgânica nesses pontos, causada mais provavelmente pelo lançamento de efluentes das indústrias que estão localizadas próximo ao ponto 10.

Resultados encontrados nesta pesquisa concordam com dados apresentados na literatura, que indicam que a redução do OD ocorre devido a intensa atividade humana na região, tendo seus valores agravados em locais próximos a ETE (BREHM *et al.*, 2017 e GONÇALVES; FERNANDES 2017). Fortalece-se assim o indicativo de que as atividades humanas afetam negativamente a qualidade dos corpos hídricos, principalmente nos localizados próximo a perímetros urbanos e zonas com grande desenvolvimento industrial.

5.2 NUTRIENTES EM ÁGUA

A presença de nutrientes no meio ambiente é essencial para a manutenção da vida, quando em excesso, porém, pode causar inúmeros danos ao ecossistema e até mesmo impossibilitar a utilização desta água para determinados fins. Sendo assim, o CONAMA 357/2005 utiliza a concentração de alguns nutrientes como ferramenta para classificação dos rios. Entre os parâmetros avaliados pelo CONAMA 357/2005 e que foram estudados nessa pesquisa estão o nitrogênio na forma amoniacal, de nitrito e de nitrato, bem como o ortofosfato.

5.2.1 Nitrogênio amoniacal

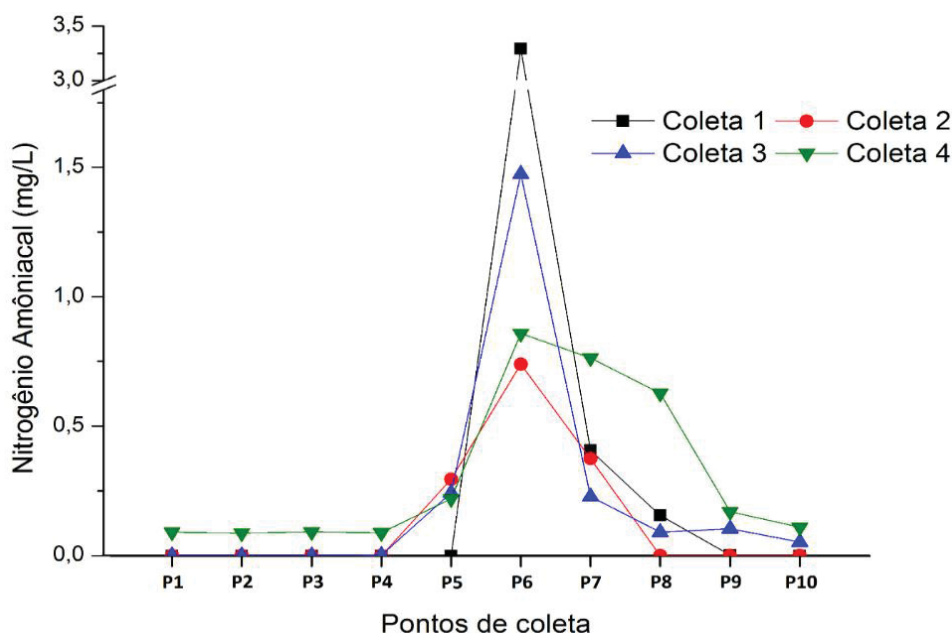
O nitrogênio amoniacal é obtido principalmente pelo processo de amonificação, que ocorre pela decomposição da matéria orgânica presente no corpo hídrico. Para realização da amonificação, organismos heterotróficos fazem a decomposição aeróbia ou anaeróbia da parte

nitrogenada da matéria orgânica, resultando na produção de N-amoniacoal, que pode estar na forma de amônia (NH_3) ou íon amônio (NH_4^+) (ESTEVES, 1998).

Altas concentrações do íon amônio podem ter grandes implicações ecológicas no meio aquático, influenciando fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido do meio. Elevadas concentrações de amônia podem afetar negativamente o crescimento de peixes, levando-os até mesmo a morte. Entretanto, tais concentrações não são comuns em ambientes aquáticos naturais, sendo encontrado principalmente em ambientes com elevada atividade humana (CHAPMAN, 1996).

De acordo com a resolução CONAMA 357/2005, em ambientes com pH menor que 7,5 a concentração máxima permitida para o nitrogênio amoniacoal é de $3,7 \text{ mg L}^{-1}$, para que o rio possa ser enquadrado como de classe I e II. Os resultados da concentração de nitrogênio amoniacoal encontrados nessa pesquisa podem ser observados na Figura 16.

FIGURA 16. RESULTADOS DO NITROGÊNIO AMONIAICAL (mg L^{-1}) NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAIÁ



Fonte: Autor

Os resultados do nitrogênio amoniacoal não atingiram os limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA para rios de classe I e II. No entanto, verificou-se na Figura 16 que ocorre uma elevação nas concentrações de amônia a partir do ponto 5. Esta elevação ocorre em todas as coletas, atingindo concentrações máximas no ponto 6 (localizado a jusante da ETE), indicando que o aporte deste nutriente no rio pode ser em função do lançamento de esgotos da estação de tratamento. Estes resultados concordam com os descritos no trabalho realizado por

Brehm *et al.* (2017), que encontrou uma forte correlação entre a presença de nitrogênio amoniacal e o lançamento de esgoto de uma ETE.

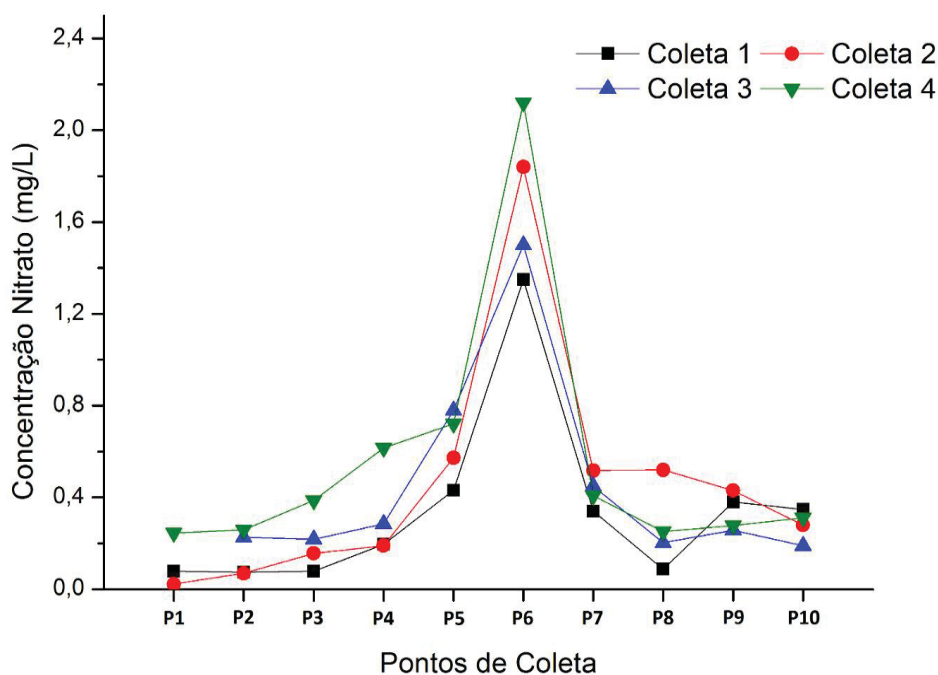
Os resultados indicaram que o aporte deste nutriente no rio ocorre no perímetro urbano, sendo a intensa atividade humana a causa mais provável para tais concentrações. Resultados semelhantes aos encontrados nesta pesquisa foram relatados por Gonçalves; Fernandes (2017), que analisaram a concentração de nutrientes em rios da região metropolitana de Curitiba, sendo possível relacionar a elevação da carga de amônia com o lançamento de esgoto da ETE.

5.2.2 Nitrogênio nitrato

O nitrato também é uma importante fonte de nitrogênio para os produtores primários nos ecossistemas aquáticos, utilizando-o como fonte de alimento. A concentração de nitrogênio na forma de nitrato em ambientes naturais é, geralmente, menor do que em ambientes com ação antropogênica. Portanto, pode-se assumir que a presença deste nutriente é diretamente proporcional a concentração de matéria orgânica (ESTEVES, 1998).

Assim como nos parâmetros anteriores, a concentração de nitrato também é utilizada pelo CONAMA 357/2005 para a classificação dos rios, sendo um importante indicador de qualidade da água. Os resultados relacionados com a concentração de nitrato encontrados nesta pesquisa podem ser observados na Figura 17.

FIGURA 17. RESULTADOS DE NITROGÊNIO NITRATO (mg L^{-1}) NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAIÁ



Fonte: Autor

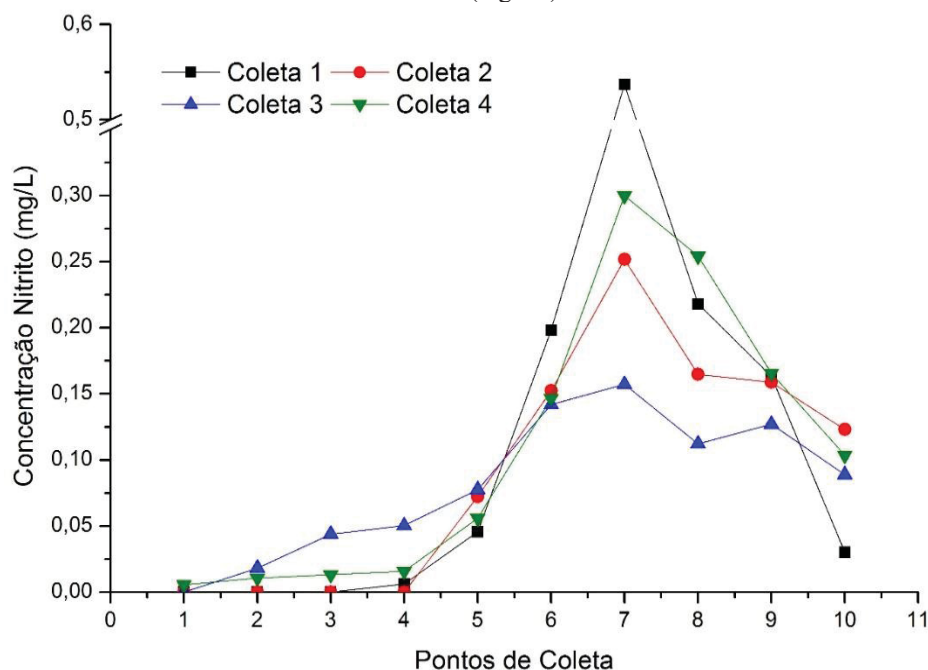
De acordo com a Resolução do CONAMA, a concentração máxima de nitrato em um rio deve ser de 10 mg L⁻¹. Os resultados encontrados neste trabalho não atingiram o limite estabelecido em lei. Porém, foi possível observar que a concentração de nitrato na água apresentou uma elevação no ponto 3, chegando o seu máximo no ponto 6 e caindo em média 70% já no ponto 7.

Analisando a Figura 17, verificou-se que a elevação da concentração de nitrato em água ocorre assim que o rio entra no perímetro urbano. Pode-se afirmar, assim, que o aumento de nitrato na água ocorreu devido a atividade humana, sendo mais agravado com o lançamento de esgoto da ETE. Kumwimba e Zhu (2017) encontraram resultados semelhantes no seus estudos de testes para tratamento de águas contaminadas por esgoto doméstico. Os autores relataram ter encontrado concentrações de nitrato acima de 11 mg L⁻¹ em regiões inseridas no perímetro urbano.

De acordo com Esteves (1998), a produção de nitrato também afeta o balanço de oxigênio dissolvido, já que microrganismos realizam a oxidação biológica da amônia para produzir o nitrato no processo denominado de nitrificação. Tal fato pode ter contribuído para os resultados encontrados para o OD nessa pesquisa.

5.2.3 Nitrogênio nitrito

O nitrito é um nutriente que pode ser obtido principalmente por meio da redução do nitrato. Em ambientes oxigenados é encontrado, notadamente, em baixas concentrações. Contudo, pode apresentar elevadas concentrações em ambientes anaeróbios, como o hipolímnio de lagos eutróficos em período de estratificação (ESTEVES, 1998). A concentração de nitrito é uma importante variável utilizada pelo CONAMA 357/2005 para classificação de rios, sendo também utilizado nesse estudo, no qual os resultados estão mostrados na Figura 18.

FIGURA 18. RESULTADO NITROGÊNIO NITRITO (mg L^{-1}) EM PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAI

Fonte: Autor

De acordo com o CONAMA, a concentração limite de nitrito em qualquer corpo hídrico de água doce é de 1 mg L^{-1} . Como pode ser observado na figura 18, este valor não foi atingido. A concentração de nitrito apresentou uma elevação no ponto 5, atingindo um máximo no ponto 7. Uma possível causas para estes resultados pode estar relacionada ao processo de desnitrificação, no qual o nitrito é reduzido a nitrato. Tal fato ocorre, principalmente, em ambientes lóticos, sendo o nitrito percebido apenas algum tempo após a emissão do nitrato (ESTEVES, 1998). A mesma relação foi encontrada em trabalho realizado por Chahinian *et al.* (2012), no qual foi analisada a qualidade da água e do sedimento ao longo do percurso de um rio. Os resultados encontrados indicaram uma relação na redução da concentração de nitrato e aumento da concentração de nitrito.

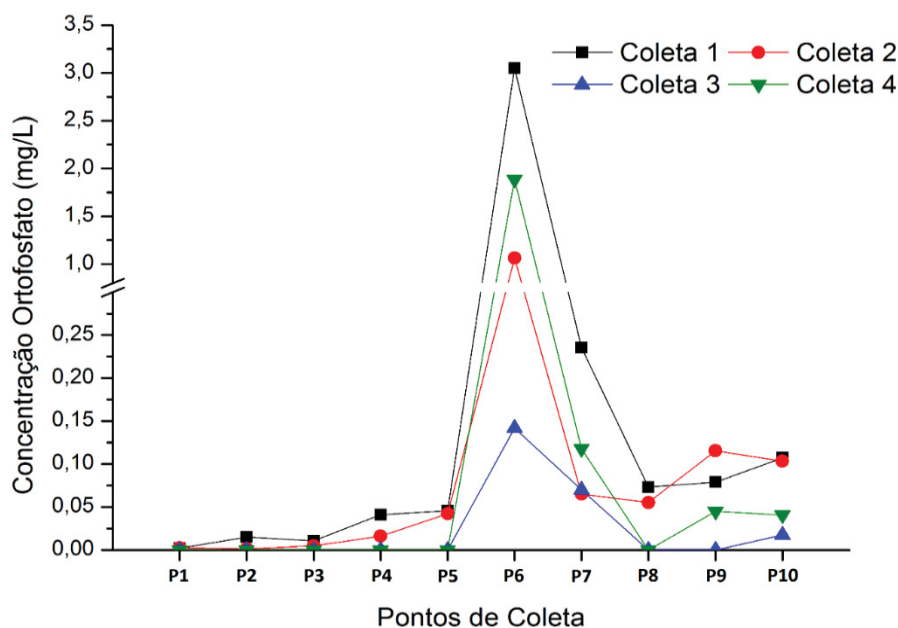
Desse modo, apesar de o nitrito ter sua concentração máxima atingida apenas no ponto 7, que fica em área rural, a contaminação do rio está fortemente relacionada com a presença de nitrato. Sendo assim, a sua principal fonte encontra-se no perímetro urbano. Além do mais, a elevação da concentração de nitrito no rio tem seu início no ponto 5, diferente do nitrato, que teve o aumento da concentração já no ponto 4. Este fator também indica que a presença do nitrito se dá em função do nitrato, que, por sua vez, está relacionado com a amônia.

5.2.4 Ortofosfato

O fosfato no sistema aquático pode ter origem tanto natural quanto antropogênica. A quantidade de fosfato de fonte natural depende diretamente do conteúdo dele presente nos minerais primários das rochas da bacia de drenagem. Seu aporte também pode ocorrer por meio de particulado presente na atmosfera e decomposição de organismos de origem alóctone. As fontes artificiais de fosfato mais importantes são: esgoto domésticos e industriais e material particulado de origem industrial contido na atmosfera. Em muitas regiões, com elevada densidade populacional, as fontes artificiais de fosfato são mais representativas do que as naturais (ESTEVES, 1998).

Por ser um nutriente importante para o crescimento de alguns seres vivos e um forte indicador de qualidade ambiental, o fósforo também é um parâmetro utilizado pela portaria 357 do CONAMA para classificação de rios. A Figura 19 apresenta os resultados obtidos nessa pesquisa para o ortofosfato. Observou-se pouca variação da concentração ao longo do rio até o ponto 6, onde ocorre um aporte deste nutriente que eleva as suas concentrações.

FIGURA 19. RESULTADO ORTOFOSFATO (mg L^{-1}) NOS PONTOS DE COLETA DO RIO PIRAI



Fonte: Autor

O CONAMA 357 não estabelece um limite de concentração para o ortofosfato, mas sim para o fósforo total. Desse modo, o máximo permitido pela legislação para o fósforo total, em ambientes lóticos, é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para rios de classe I e II e $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ para rios de classe

III e IV. Nota-se que ocorreram concentrações abaixo desse limiar para o ponto 6 nas coletas 1, 2 e 4.

Resultados encontrados na literatura indicam que elevadas concentrações de ortofosfato podem ser encontradas, frequentemente, em corpos hídricos receptores de esgoto de ETE (BREHM *et al.*, 2017; JUNG 2017; KUMWIMBA e ZHU 2017). Dessa maneira, é possível afirmar que os resultados obtidos nesse trabalho estão fortemente relacionados com a presença da estação de tratamento, sendo a origem mais provável da contaminação encontrada.

Assim como nos resultados encontrados para os demais nutrientes estudados, a concentração mais elevada de ortofosfato no rio ocorreu no perímetro urbano. Também foi detectado na área rural, provavelmente devido ao residual do aporte deste nutriente que ocorreu no perímetro urbano. Observa-se ainda, na figura 19, uma pequena elevação na concentração de ortofosfato nos pontos 9 e 10, quando comparado com o ponto 8. Tal padrão se repete nas quatro coletas realizadas. Esta elevação pode ser ocasionada pela presença de um abatedouro e um laticínio, que destinam seu esgoto tratados no rio Pirai, justamente em um local entre os pontos de coleta 9 e 10.

5.3 MICROPOLUENTES EM ÁGUA

5.3.1 Cafeína

A cafeína é um importante indicador de contaminação ambiental, já que a sua presença na água está diretamente relacionada à descarga de efluentes domésticos, pelo fato de ser uma substância destinada exclusivamente a uso humano. A cafeína possui um tempo de meia vida inferior a 20 horas, portanto, a detecção desta substância no meio ambiente pode representar uma entrada contínua deste esgoto (GARDINALI; ZHAO 2002). Desse modo, a cafeína foi uma importante ferramenta utilizada neste estudo, os resultados de sua concentração no rio Pirai obtidos nas análises estão dispostas na Tabela 22.

A cafeína foi detectada no ponto 6 em todas as coletas realizadas, com concentrações que variaram de 0,0044 $\mu\text{g L}^{-1}$ na segunda coleta, até 0,0598 $\mu\text{g L}^{-1}$ na coleta 4. O ponto 6 é caracterizado por estar a jusante da ETE Piraizinho, o que indica que a estação de tratamento é uma importante fonte de resíduo doméstico no rio Pirai. Nos pontos 1, 2, 3 e 8 não foram detectadas concentrações de cafeína em nenhuma das coletas realizadas. Esses pontos estão localizados em áreas agrícolas, com pouca densidade populacional. A presença de cafeína nos pontos 4 e 5 das coletas 3 e 4 sugerem a presença de esgoto clandestino, já que estão localizados em uma área urbana e a montante da ETE.

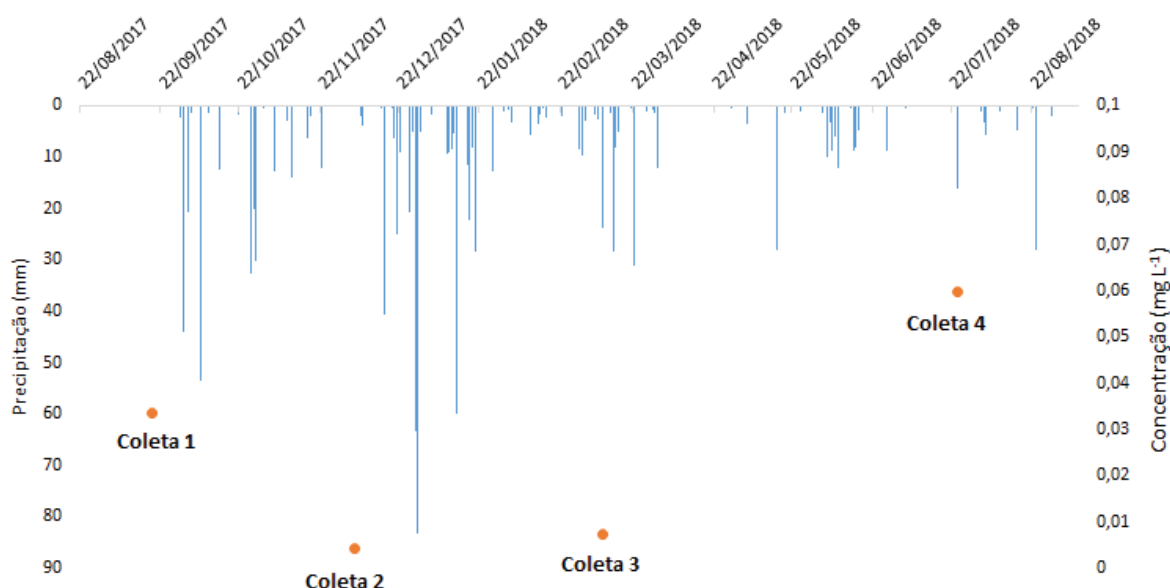
TABELA 22. CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA (mg L⁻¹) EM ANÁLISES DE ÁGUA DO RIO PIRAI

	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4
P1	<LD	<LD	---	<LD
P2	<LQ	<LD	<LD	<LD
P3	<LQ	<LD	<LD	<LD
P4	<LQ	<LD	0,0099	0,0301
P5	<LD	<LD	0,0058	0,0458
P6	0,0336	0,0044	0,0073	0,0598
P7	<LD	<LD	<LD	0,0216
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	0,0019	<LD	<LD	0,0211
P10	<LD	<LQ	0,0159	0,0113

Nota: LD (Limite de detecção)

Conforme mostrado na Tabela 22, foram quantificadas concentrações de cafeína nos pontos 9 e 10, situados longe do perímetro urbano. A identificação da presença de cafeína nestes pontos pode ter sido em função do lançamento do esgoto de duas grandes indústrias, que somadas possuem aproximadamente 1900 funcionários. Os resultados encontrados para a cafeína novamente indicam que a intensa atividade humana resulta em aporte de esgoto em corpos hídricos, independente se a presença se dá em perímetro urbano ou rural. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura, indicando a presença de cafeína tanto em rios que recebem o esgoto de grandes indústrias, quanto em cursos d'água que recebem esgoto da ETE (FROEHNER *et al.*, 2011; CAMACHO-MUÑOZ *et al.*, 2014).

Correlacionando a concentração da cafeína com a precipitação (Figura 20), é possível observar que a concentração da cafeína é menor em períodos com maiores níveis de precipitação e concentrações maiores com menores níveis de precipitação.

FIGURA 20 DADO DE PRECIPITAÇÃO VS CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA (mg L^{-1})

Fonte: Autor com dados do INMET (2019)

As coletas 1 e 4 foram as que obtiveram maior concentração de cafeína, resultado esse que pode ter ocorrido devido a diminuição do volume de água no rio, já que estas coletas foram realizadas logo após um período de estiagem, o que pode ter diminuído o volume de água no rio e por consequência elevado a concentração de micropoluentes. Também é possível observar que a coleta 2 e 3 apresentam as menores concentrações, resultado esse que coincide com um período de elevada precipitação.

Fato esse também foi relatado por Mizukawa (2016), que em seu trabalho analisou contaminantes emergentes em um rio na região metropolitana de Curitiba. A autora encontrou uma forte correlação inversa da concentração de parabenos em relação ao regime de chuvas.

5.3.2 Agroquímicos

O diclorodifenildicloroetileno (DDT) e o dieldrin (DED) são inseticidas do grupo dos organoclorados, sendo o diclorodifenildicloroetano (DDD) e o diclorodifenildicloroetileno (DDE) metabólitos do DDT. A fabricação e comercialização do DDT foi proibida no Brasil no ano de 1971 e do dieldrin em 1985. Porém, pequenas concentrações destes compostos e seus metabólitos podem ser observados até os dias atuais, devido a capacidade de persistirem no ecossistema. Em razão da elevada capacidade de causarem danos à saúde humana, esses parâmetros são utilizados pela resolução 357 do CONAMA para classificação de rios.

Para análise dessa classe de micropoluentes, foram estudados quatro compostos (DDD, DDE, DDT e DED) utilizando cromatografia gasosa acoplada com espectrofotometria de massas. Os resultados das análises desses analitos podem ser observados na Tabela 23.

Segundo a resolução do CONAMA 357/2005, a soma da concentração dos compostos DDT, DDE e DDD não pode ultrapassar $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ para rios de classe I e II, já para rios de classe III e IV esta concentração não pode ser superior a 1 mg L^{-1} . Como verificado na tabela 23, apenas no ponto 10 da coleta 1 a concentração de um dos poluentes analisados foi superior as concentrações limites para rios de classe I e II.

De acordo com D'Amato *et al.* (2002), pode-se averiguar se a contaminação por DDT é recente utilizando a concentração de seus metabólitos DDE e DDD. Quando a concentração dos metabólitos é superior à do composto original, é possível afirmar que a contaminação é histórica. Na Tabela 23 observa-se que em nenhum ponto das 4 coletas foi detectada a presença do contaminante DDT, concluindo-se, assim, que a contaminação por DDE e DDD é resultado de fatos não recentes.

A presença do composto DED (dieldrin) foi quantificada 5 vezes durante as 4 coletas, com concentrações superiores às concentrações de DDE e DDD. Tais resultados podem ter ocorrido pelo fato da contaminação por DED ser mais recente, já que a proibição da comercialização desse composto ocorreu 14 anos após a proibição do DDT. Devido a contaminação por DED ser mais recente é mais provável sua detecção.

Os pontos quantificados foram o 6, 8, 9 e 10, nenhum ponto que antecede o 6 apresentou concentrações acima das estabelecidas pelo CONAMA. Tais resultados indicam que a ETE pode estar contribuindo no aporte destes poluentes ao meio ambiente. Fato semelhante foi encontrado por Chahinian *et al.* (2012), que detectou concentrações elevadas de poluentes orgânicos persistentes em água residuária de ETE, já que a contaminação é pontual e com elevada carga orgânica.

TABELA 23. CONCENTRAÇÃO DE AGROQUÍMICOS (mg L⁻¹) EM ÁGUA NO RIO PIRAI

	DED	DDE	DDD	DDT
Coleta 1				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LQ	<LD	<LD
P3	<LD	<LQ	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	0,0012	0,0422	0,0005	<LD
P7	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LQ	0,0271	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	0,0094	<LD	<LD
Coleta 2				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	0,0018	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LQ	<LD
P6	<LQ	0,0096	0,0005	<LD
P7	<LD	<LQ	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LQ	<LQ	<LD	<LD
Coleta 3				
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LQ	<LD	<LD
P7	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LQ	<LD	<LD	<LD
Coleta 4				
P1	<LD	<LQ	<LD	<LD
P2	<LD	<LQ	<LD	<LD
P3	<LD	<LQ	<LD	<LD
P4	<LD	<LQ	<LD	<LD
P5	<LD	<LQ	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	0,00161	0,0052	<LD	<LD
P10	0,00247	<LQ	<LQ	<LD

Nota: LD (Limite de detecção)

LQ (Limite de quantificação)

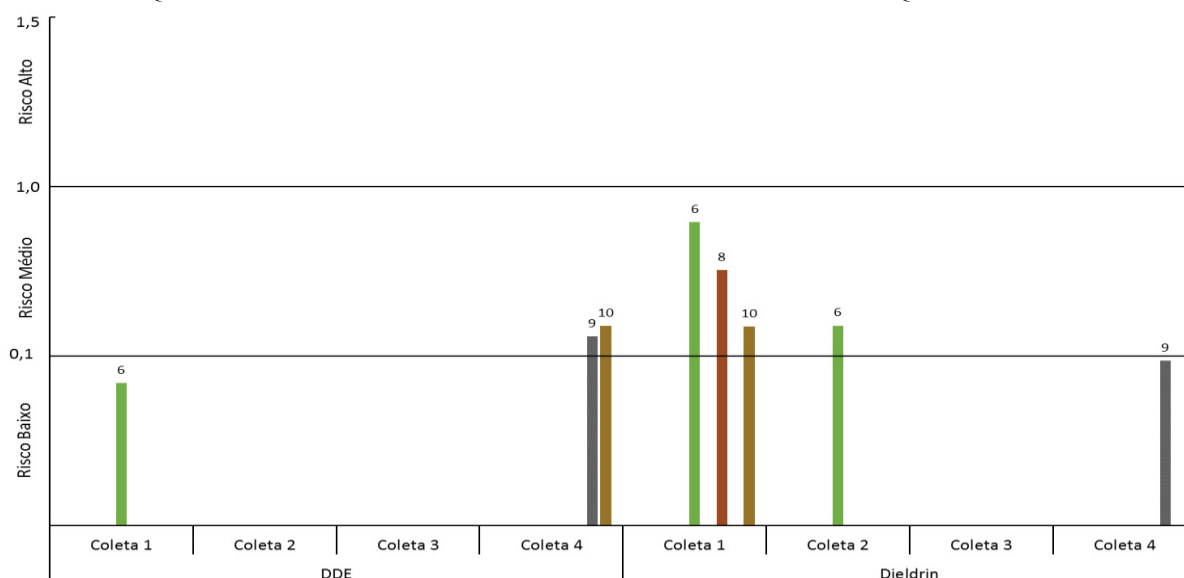
Os resultados encontrados nessa pesquisa também concordam com o estudo realizado por Münze *et al.* (2017), no qual foram realizadas análises em rios receptores de esgoto de 7 ETEs na Alemanha. Os autores relataram que os efluentes das ETEs aumentaram substancialmente as concentrações de inseticidas e fungicidas nas águas receptoras, em alguns casos elevando em três vezes a concentração. Ainda, em muitos pontos a água residual tratada foi a fonte exclusiva dos inseticidas nos corpos hídricos investigados.

Para estes compostos no perímetro urbano dificultam a afirmação da origem deste poluente, já que estas substâncias foram utilizados mais intensamente em áreas agrícolas. Uma possível explicação é o fato da contaminação agrícola ser difusa, diluindo a concentração do poluente. Já o aporte de esgoto da ETE no rio gera uma contaminação pontual, resultando em maiores concentrações das substâncias.

5.3.2.1 Quociente de risco ambiental para agroquímicos

Os resultados do quociente de risco (QR) ambiental para peixes estão representados na Figura 21. Foram expostos os resultados para os compostos DED e DDD, não sendo considerado os resultados para as substâncias DDT e DDE, pois estas não apresentaram concentrações elevadas o suficiente para terem resultados de QR significativos.

FIGURA 21. QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS AGROQUÍMICOS.



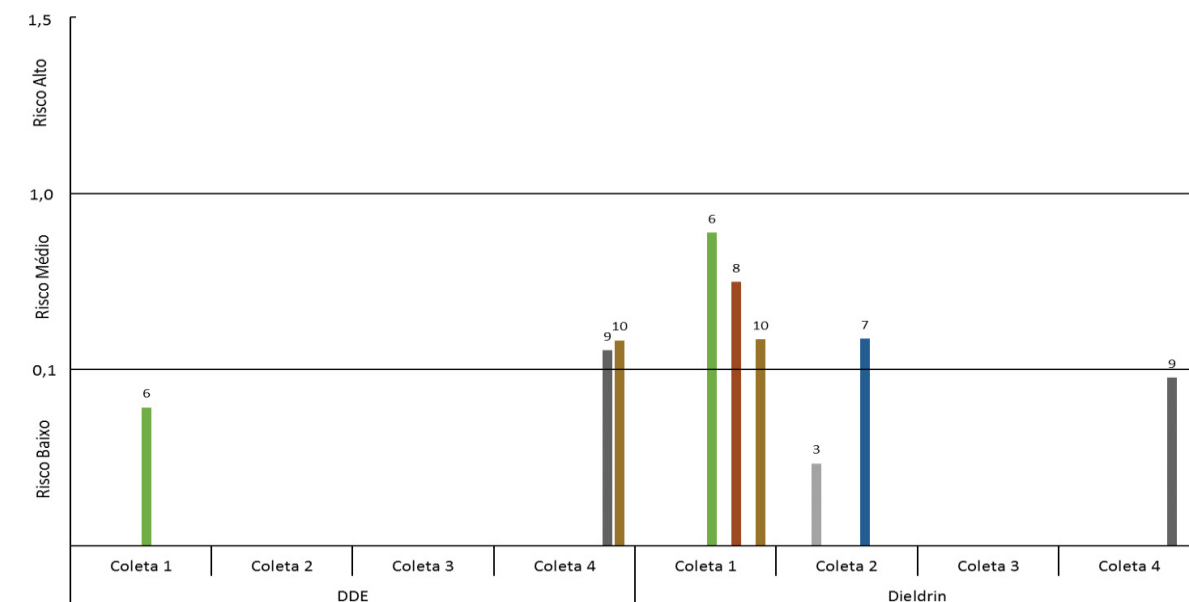
Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Na Figura 21 é possível observar que o DED foi o composto com maior QR em todas as coletas. O ponto com maior risco foi o 6 da coleta 1, com um QR de nível médio para peixes. Na mesma coleta, também foi constatado QR médio nos pontos 8 e 10, resultado que pode estar relacionado com a contaminação encontrada no ponto 6. O fato de não haver contaminação nos pontos que antecedem o ponto 6, pode indicar que a principal fonte de entrada destes compostos no rio ocorre nas proximidades do ponto 6, mais possivelmente pela ETE, que está localizada no perímetro urbano da cidade de Pirai do Sul.

O QR relacionado com a *Daphnia* (Figura 22) apresentou resultados semelhantes aos encontrados para os peixes, com QR significativo apenas para os compostos DED e DDD. Por este motivo não foram expostos os resultados do QR para as substâncias DDT e DDE.

FIGURA 22. QUOCIENTE DE RISCO PARA *DAPHNIA* NA CLASSE DOS AGROQUÍMICOS.

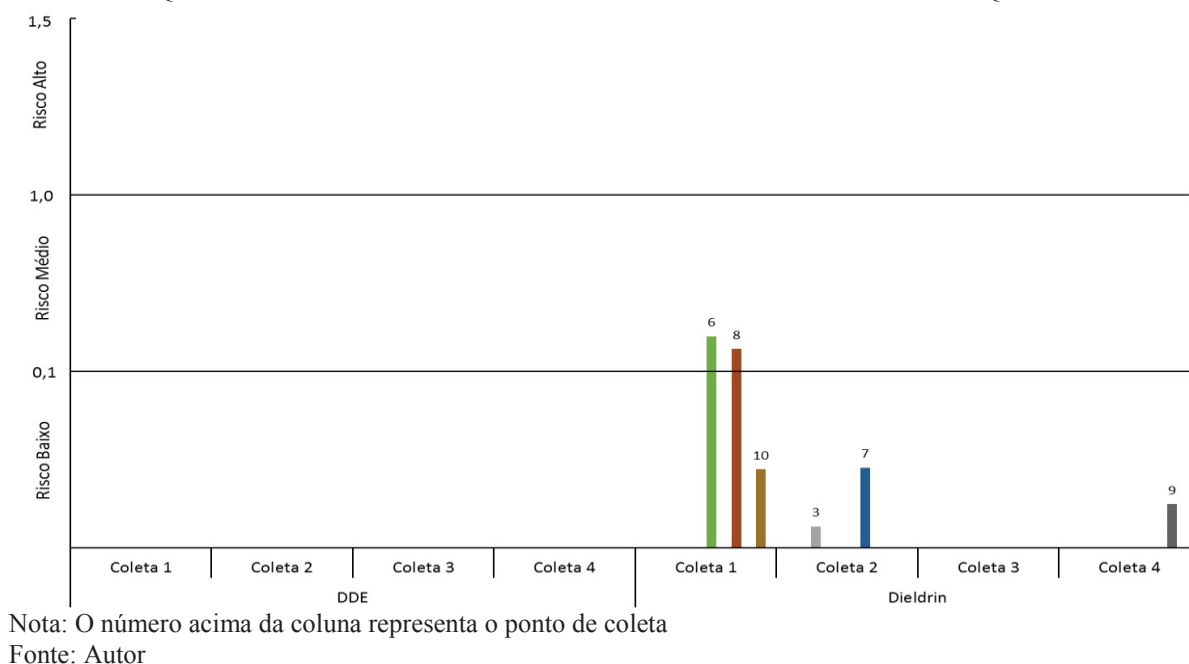


Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Os resultados observados na Figura 22 são semelhantes aos do QR para peixes, diferenciando-se por uma leve redução, o que denota que a *Daphnia* possui maior tolerância para os compostos analisados. Contudo, o organismo com a maior tolerância para as substâncias estudadas foi a alga verde (Figura 23). Nesse caso, assim como ocorreu para os peixes e a *Daphnia*, apenas o DED e DDD apresentaram concentrações o suficiente para que o QR fosse significativo.

FIGURA 23. QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGA VERDE NA CLASSE DOS AGROQUÍMICOS.



Na Figura 23 verifica-se que o composto com maior impacto no QR da alga verde foi o DED, mais especificamente nas coletas 1 e 2. O nível do QR foi médio apenas nos pontos 6 e 8 da coleta 1, a principal responsável pelos resultados provavelmente foi a ETE, localizada a montante do ponto 6. Os resultados do QR para peixes (Figura 21), *Daphnia* (Figura 22) e alga verde (Figura 23) indicam que, mesmo em pequenas concentrações, estas substâncias possuem um risco considerável para o ecossistema local. Apesar de na coleta 2 o ponto 3 ter apresentado um QR significativo, nota-se que o principal aporte destes poluentes possivelmente ocorre na ETE.

Resultados semelhantes foram encontrados em trabalhos realizados por Münze *et al.* (2017) e Stamatis *et al.* (2010), que analisaram a contaminação de agrotóxicos em corpos hídricos. Os autores concluíram que os maiores responsáveis por essa contaminação são as ETEs, sendo que em alguns casos a estação de tratamento foi a única fonte dos compostos analisados. No estudo de Zeng *et al.* (2018) foi analisado o QR de agroquímicos organoclorados. Os autores avaliaram o QR individual e o acumulado, concluindo que o QR de uma mistura de agroquímicos organoclorados é superior à soma dos QRs individuais das mesmas substâncias. Foram analisados também o QR para peixes, *Daphnia* e alga verde. O peixe foi o que apresentou a maior sensibilidade à exposição destes compostos, resultado coerente com os encontrados nesse estudo.

Ogbeide *et al.* (2015) avaliaram a contaminação por agroquímicos em um rio da Nigéria. Os autores não encontraram um QR elevado para os compostos DED e DDD. Porém,

em análises de peixes foram detectadas concentrações de até $1,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ para o DED e $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ para o DDD. Foi considerado também o consumo médio diário de peixes pela população. A conclusão foi de que a utilização destes peixes na alimentação resulta na ingestão de DED e DDD superior às estabelecidas pelas normas internacionais, o que pode ocasionar o surgimento de melanomas, causando riscos à saúde.

5.3.3 Antibióticos

Apesar de muitas vezes associarmos antibióticos ao uso humano, uma grande parte desses fármacos é utilizada como tratamento não terapêutico em animais. Segundo a ANVISA (2017), o Brasil consumiu aproximadamente 25 mil toneladas de antibióticos no ano de 2011, dos quais cerca de 50% foram destinados para uso humano e a outra metade para uso veterinário. A maior parte dos antibióticos de uso veterinário são aplicados como promotores de crescimento, adicionados na ração ou água dos animais (GONZALEZ *et al.*, 2017). Esses compostos podem não ser totalmente metabolizados pelo organismo humano e dos animais, sendo eliminados nas fezes ou urina. (GIGER *et al.*, 2006; SABRI *et al.*, 2018).

Os micropoluentes da classe dos antibióticos que foram analisados nessa pesquisa são: A cloroxina (CLX), sulfametazol (SLF), tilosina (TLS) e vancomicina (VNC). Para análise dessas substâncias foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLEA) acoplado a um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260. As frequências de detecção e variação das concentrações dos antibióticos estudados estão dispostas na Tabela 24.

Com exceção dos pontos 1 e 2, a contaminação ambiental por antibióticos foi percebida em todos os demais pontos, ao menos uma vez durante as quatro coletas realizadas. O ponto 6 foi o que apresentou a maior concentração desses contaminantes, quando comparado aos demais pontos da mesma coleta. A distribuição dessa classe de contaminantes no percurso do rio demonstra que a sua contaminação não é apenas em função da área urbana, mas também possui grande participação da zona rural, já que foi possível detectar a presença em pontos que antecedem o perímetro urbano.

Sabri *et al.* (2018), ao analisarem amostras de água coletadas em um rio da Holanda, obtiveram resultados que também sugerem que o aporte dos compostos ocorre tanto no perímetro urbano quanto no rural. Os autores concluíram que a contaminação ambiental por antibióticos foi em função tanto do consumo humano quanto da produção de animais, observando que em locais com maior concentração populacional a contaminação foi mais acentuada.

TABELA 24. CONCENTRAÇÃO ANTIBIÓTICOS (mg L⁻¹) EM ÁGUA DO RIO PIRAI

	CLX	SLF	TLS	VNC
Coleta 1				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	1,1357	<LD	<LD
P6	3,3891	7,8623	<LD	<LD
P7	0,2935	0,3370	<LD	<LD
P8	0,4636	0,8492	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	0,0031	<LD	0,1436	<LD
Coleta 2				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	0,1732	<LD	0,7884	<LD
P5	0,3921	<LD	0,2043	<LD
P6	1,3322	6,0667	0,9231	<LD
P7	0,4695	<LD	0,1026	<LD
P8	0,0458	<LD	0,0949	<LD
P9	<LD	<LD	0,1803	<LD
P10	0,6399	<LD	0,1562	<LD
Coleta 3				
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	0,7833	0,2893	<LD	<LD
P7	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 4				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	0,7833	<LD
P4	0,1334	0,3636	<LD	<LD
P5	0,3697	0,4088	<LD	<LD
P6	0,7506	3,5380	<LD	<LD
P7	0,4211	0,3134	<LD	<LD
P8	0,0189	0,6029	0,0949	<LD
P9	<LD	<LD	0,1803	<LD
P10	<LD	<LD	0,1562	<LD

Nota: LD (Limite de detecção)

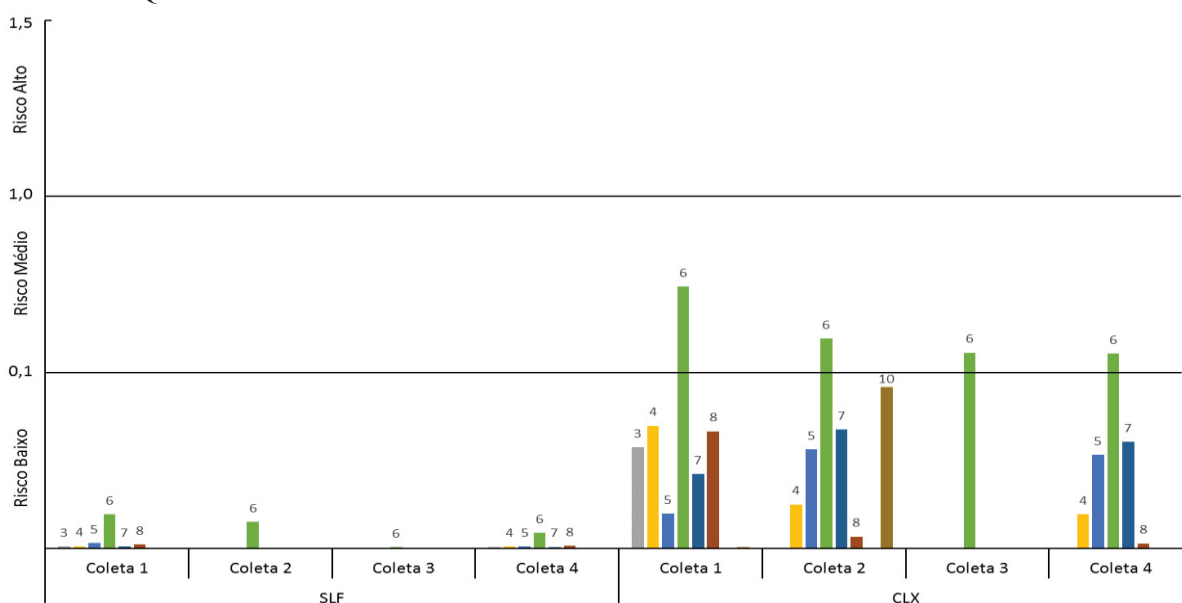
LQ (Limite de quantificação)

5.3.3.1 Quociente de risco ambiental para antibióticos

Para a classe dos antibióticos de micropoluentes, os quocientes de risco (QRs) para peixes, *Daphnia* e alga verde pode ser observados nas Figuras 24, 25 e 26 respectivamente. As análises de QR foram realizadas para todos os compostos da classe de antibióticos, mas apenas o SLF e a CLX tiveram QR significativo e, por isso, são os únicos que estão expostos sendo, portanto, apresentado o QR apenas para estes compostos. Os pontos 1, 2 e 9 também não apresentaram resultados expressivos de QR para todos os analitos analisados, em vista disso os resultados para estes pontos não foram expostos.

Os QR para os peixes (Figura 24) foi o que apresentou os resultados menos significativos, quando comparados com os demais organismos estudados. Percebe-se, assim, que os peixes possuem maior tolerância à contaminação por SLF, porém, mesmo assim tiveram QR de nível médio para a substância CLX. Para os peixes o maior risco foi no ponto 6. Contudo, não é possível afirmar que essa contaminação ocorre unicamente em virtude da ETE, pois QRs significativos também ocorreram em pontos que antecedem o perímetro urbano. Em suma, verifica-se que os peixes estão expostos a riscos em todo o curso do rio, com exceção dos dois primeiros pontos.

FIGURA 24. QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS ANTIBIÓTICOS.



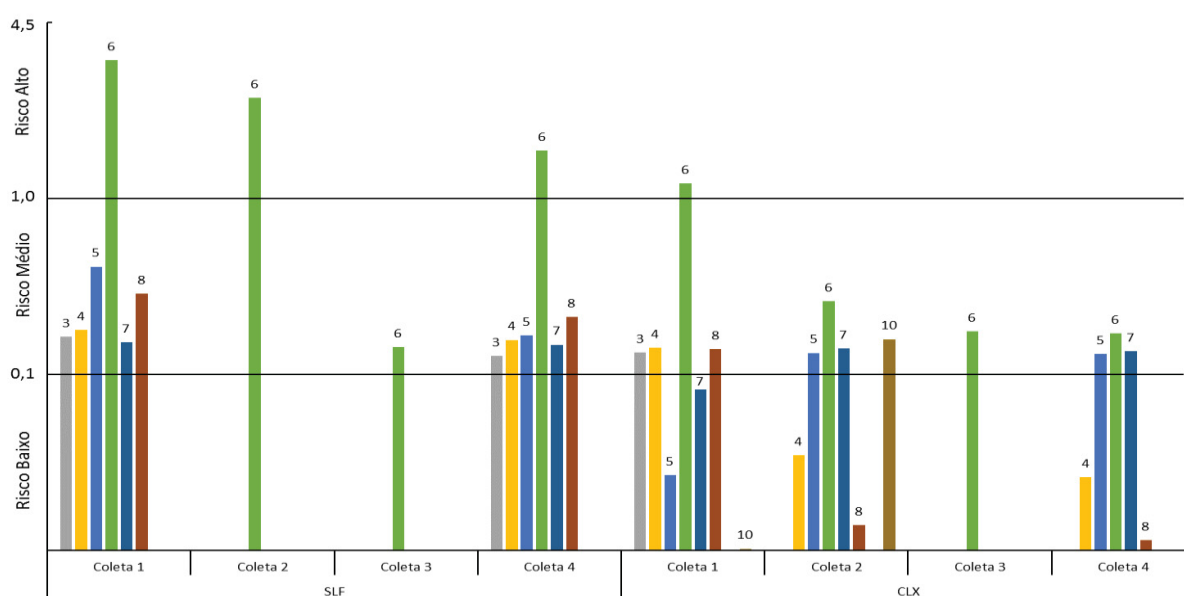
Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Na Figura 25 está mostrado o QR para a *Daphnia*. Essa espécie foi a que apresentou resultados de QR mais elevados, ou seja, dentre os organismos estudados, foi o com maior

sensibilidade aos antibióticos analisados. Em relação aos compostos, o SLF foi o que resultou em valores de QR mais significativos, o que ocorreu de maneira inversa para os peixes. Para essa substância (SLF), a *Daphnia* apresentou resultados expressivos principalmente nas coletas 1 e 4 entre os pontos 3 e 8. Entretanto, foi o ponto 6 que a *Daphnia* teve seu maior QR, indicando que o principal responsável para esse resultado, provavelmente, foi a ETE. Também é possível notar que o perímetro urbano não foi o único a contribuir com os resultados, visto que um QR médio foi constatado já no ponto 3 das coletas 1 e 4.

FIGURA 25. QUOCIENTE DE RISCO PARA *DAPHNIA* NA CLASSE DOS ANTIBIÓTICO DE MICROPOLIENTES



Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

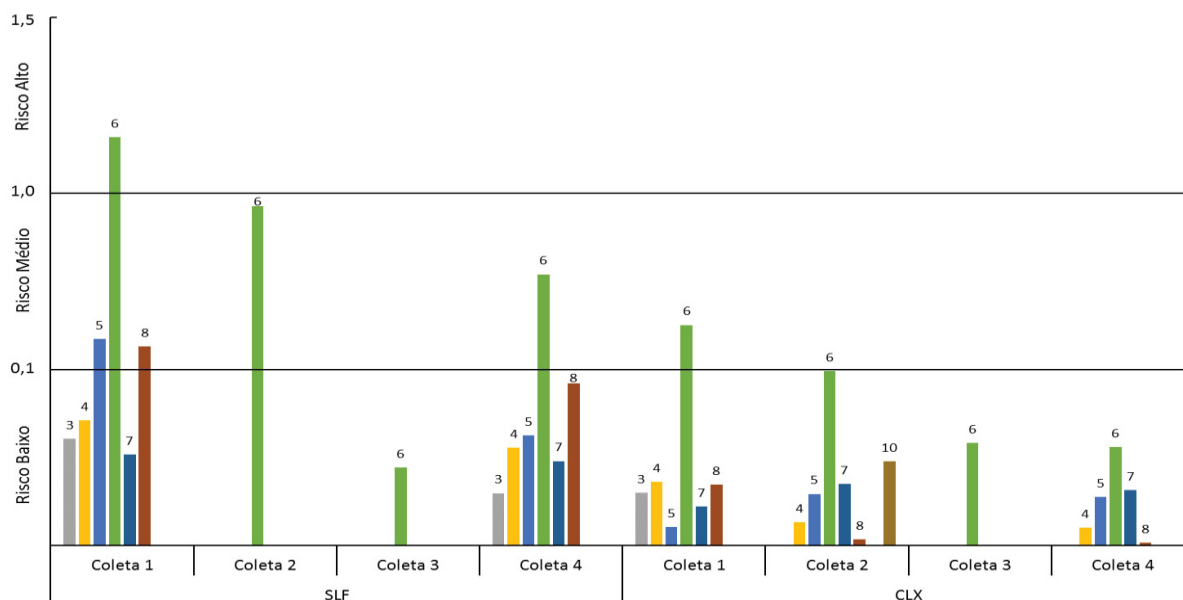
Fonte: Autor

O CLX também apresentou resultados de QR preocupantes, porém com menor intensidade, indicando que a *Daphnia* possui maior tolerância para esse composto, quando comparado com o SLF. Verifica-se QR de grau médio em ao menos um ponto das coletas realizadas, já QR alto não foi observado em nenhum momento. Analisando os resultados percebe-se que a *Daphnia* possui QR significativo entre os pontos 3 e 8.

Os resultados de QR para a alga verde podem ser visualizados na Figura 26. Apesar de não ser a espécie com maior QR dentre os organismos analisados, a contaminação por antibióticos resultou em QR alto no ponto 6 da coleta 1. Desse modo, esse ponto (6) foi o que apresentou maior risco para a alga verde, assim como para os peixes e a *Daphnia*. O composto com maior contribuição para a elevação do QR, por sua vez, foi SLF. Apesar do indicativo de que o maior responsável para a elevação do QR foi a ETE, não é possível afirmar que essa

contaminação ocorre apenas no perímetro urbano, já que os resultados de QR para a alga verde também foram significativos nos pontos 3 e 4.

FIGURA 26. QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGA VERDE NA CLASSE DOS ANTIBIÓTICOS DE MICROPOLIENTES



Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Um aspecto importante a ser abordado é a ascensão do QR para o SLF, para as espécies estudadas, do ponto 7 ao 8. Essa elevação pode ter ocorrido devido a presença de uma fábrica de celulose a montante do ponto 8. As substâncias analisadas podem ter origem dos produtos de uso pessoal dos funcionários, estando presentes no esgoto doméstico da indústria. Os resultados demonstraram também que em nenhum momento os pontos 1 e 2 tiveram valores notáveis de QR, o que pode ser devido à pouca ou nenhuma atividade humana próxima a esses locais. Contudo, o ponto 3, primeiro local de coleta que possui em seu entorno intensa ocupação agrícola e pecuária, apresentou QRs significativos. Os valores elevaram-se até chegar ao máximo no ponto 6.

Os resultados demonstram que os dados de QR relacionados aos antibióticos foram em função tanto da atividade agropecuária, quanto da atividade humana no perímetro urbano. A área urbana, todavia, destacou com os maiores valores, mais precisamente no ponto 6, vindo a reduzir já no primeiro ponto considerado zona rural. Uma das principais fontes que causaram a elevação do QR dos organismos estudados pode ter sido a ETE. Resultados semelhantes foram encontrados por Zhang *et al.* (2017), que estudaram um rio localizado na cidade de Dalian, na China. Dos 31 compostos analisados, 29 foram detectados em concentrações que resultaram em alguns casos em QR alto. Os autores atrelaram esses resultados a presença de uma ETE.

Apesar da ETE ser a maior responsável pela elevação do QR, não é possível afirmar que seja a única fonte dos antibióticos. Uma prática comum na agricultura é a aplicação de resíduos da pecuária na lavoura. Tal conduta pode resultar em contaminação dos corpos hídricos, já que os antibióticos estão elencados dentre os principais fármacos utilizados na pecuária. Desse modo, isso pode ter contribuído para a elevação do QR nos pontos dentro da área urbana. Hanna *et al.* (2018) obtiveram resultados semelhantes em seu estudo em uma comunidade rural, localizada no município de Shandong, na China. Os autores realizaram análises de antibióticos na água, solo e resíduos da pecuária, chegando a valores de QR médio. A conclusão foi de que a principal fonte dos antibióticos presentes na água foi a aplicação dos resíduos da pecuária no solo.

5.3.4 Hormônios

Em relação aos micropoluentes associados aos hormônios, foram analisados quatro compostos: estrona (E1), etinil estradiol (EE2), estradiol (E2) e progesterona (PRG). Para tanto, utilizou-se cromatografia gasosa acoplada com espectrofotometria de massas. Os resultados de concentração e frequência de detecção estão exibidos na Tabela 25.

Com exceção dos pontos 1, 2 e 3, foi possível quantificar a concentração de ao menos um dos hormônios analisados em cada um dos demais pontos do rio Pirai. A concentração dessas substâncias foi mais evidente na coleta 1, com destaque para a PRG, que atingiu o maior índice de concentração no ponto 6. Entretanto, o composto que foi quantificado em um maior número de pontos foi o EE2, com seis pontos no total. Na coleta 2 o EE2 foi o analito que apresentou a maior concentração no ponto 6 e assim como na coleta um, foi o hormônio quantificado no maior número de vezes. Nas coletas 3 e 4 o número de pontos que apresentaram alguma concentração de hormônios foi reduzido; a coleta 3 se limitou apenas aos compostos EE2 e PRG e a coleta 4 apenas a PRG.

De acordo com a tabela 25, verifica-se também que há a quantificação das substâncias PRG e EE2 nos pontos de coleta 8, 9 e 10, situados distantes do perímetro urbano. Tais resultados podem ter ocorrido em função do resíduo doméstico lançado pelas indústrias que ficam próximas a esses pontos, visto que essas empresas compõem um grande número de funcionários. Resultado este semelhante ao encontrado por Ma *et al.* (2007), que analisaram resíduos industriais no município de Beijing na China. Os pesquisadores avaliaram a contaminação por E1 antes e após o tratamento de esgoto identificando que mesmo com um tratamento, entre 10% a 20% dos hormônios ainda permaneciam no resíduo.

TABELA 25. CONCENTRAÇÃO HORMÔNIOS (mg L⁻¹) EM ÁGUA DO RIO PIRAI

	E2	E1	EE2	PRG
Coleta 1				
P1	<LD	<LD	<LQ	<LD
P2	<LQ	<LD	<LD	<LQ
P3	<LD	<LD	<LQ	<LD
P4	<LQ	0,0078	0,0746	<LQ
P5	<LD	<LD	0,0945	<LD
P6	0,1717	<LD	0,2300	4,0014
P7	<LD	<LD	<LD	<LQ
P8	0,0319	0,0156	0,2583	<LQ
P9	<LQ	<LQ	0,1309	1,1390
P10	<LD	0,0774	0,3038	0,2791
Coleta 2				
P1	<LQ	<LQ	<LD	<LD
P2	<LQ	<LD	<LD	<LQ
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LQ	<LD	0,0562	0,2156
P5	<LQ	0,0089	0,0931	0,3389
P6	0,1808	0,0162	1,0202	<LD
P7	<LQ	<LD	0,1678	<LD
P8	<LQ	<LD	0,0890	<LD
P9	<LQ	<LD	<LQ	0,2673
P10	0,0058	<LD	<LD	<LD
Coleta 3				
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LQ	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	0,0517	1,3943
P6	<LD	<LD	<LQ	<LD
P7	<LD	<LD	<LQ	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LQ	0,4649
P10	<LD	<LD	0,0491	<LD
Coleta 4				
P1	<LD	<LD	<LD	<LQ
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	0,3207
P7	<LD	<LD	<LD	0,9985
P8	<LQ	<LQ	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	0,5728
P10	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: LD (Limite de detecção)

LQ (Limite de quantificação)

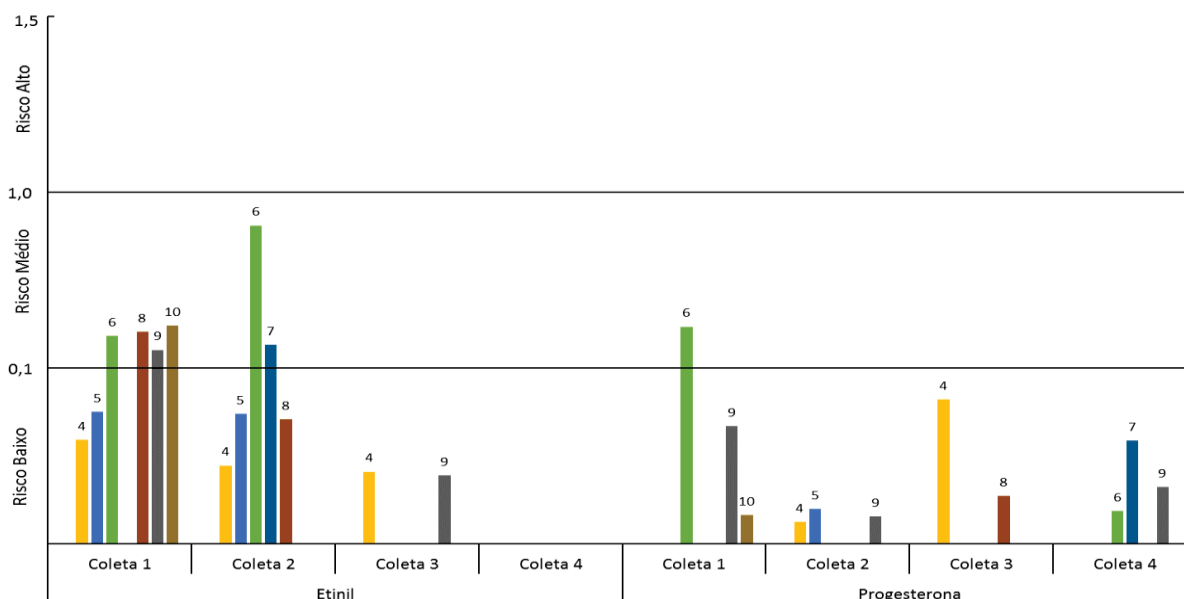
Outro fator que pode ter contribuído para a quantificação dos hormônios, nos pontos a jusante do perímetro urbano, é a utilização de resíduos da pecuária na produção agrícola. Fatoki *et al.* (2018) detectaram, em seu estudo, concentrações de E1 acima de 10 mg L^{-1} em amostras de resíduos da criação de animais. Tais resultados apontam que a utilização na lavoura desse tipo de resíduo possui um elevado potencial poluidor. Apesar de ser uma prática comum em vários países, quando realizada de maneira inadequada pode resultar na contaminação do solo e água por substâncias presentes no resíduo.

5.3.4.1 Quociente de risco ambiental para hormônios

Os hormônios são uma classe de micropoluentes de grande interesse para pesquisadores, pois organismos que entram em contato com águas contaminadas por essas substâncias podem apresentar sérios problemas de crescimento e reprodução (SIDDIQUE *et al.*, 2016). Para melhor ilustrar os riscos que os hormônios podem causar no ecossistema, foram calculados os quocientes de risco (QRs) para peixes (Figura 27), *Daphnia* (Figura 28) e alga verde (Figura 29). As análises de QR foram realizadas para todos os compostos dessa classe de micropoluentes, contudo, apenas o EE2 e a PRG tiveram QR significativo. Desse modo, foi apresentado apenas o QR para esses dois compostos. Os pontos 1, 2 e 3 não apresentaram resultados relevantes de QR para nenhum dos compostos analisados, em vista disso, os seus resultados também não foram expostos.

Os peixes (Figura 27) foram os organismos que apresentaram maior sensibilidade para o composto EE2, mas em nenhum dos casos atingiu QR de nível médio. Os maiores QRs foram observados nas coletas 1 e 2, com maior destaque para a primeira coleta, que resultou em um QR médio nos pontos 6, 8, 9 e 10. Apesar de apresentar QR médio em pontos a jusante do perímetro urbano, não é possível afirmar que a contaminação encontrada nesses locais seja relativa área urbana, já que em pontos a jusante do perímetro urbano houve uma elevação do QR.

FIGURA 27. QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS HORMÔNIOS DE MICROPOLIENTES

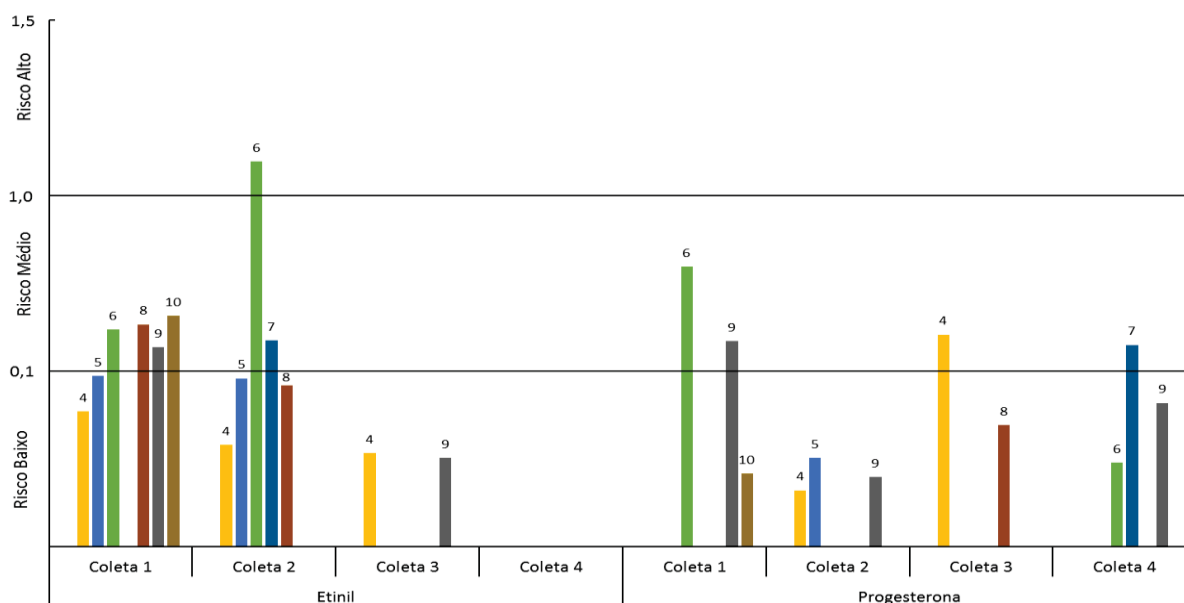


Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Em geral, a *Daphnia* (Figura 28) foi o organismo que apresentou maior sensibilidade para todos os compostos estudados, em especial o EE2. O QR para a *Daphnia* foi médio em praticamente todas as coletas realizadas, com exceção do ponto 6 na segunda coleta, no qual o QR foi alto. Não foi possível avaliar o QR nos pontos 1, 2 e 3, em razão da não identificação destes compostos nas amostras analisadas.

FIGURA 28. QUOCIENTE DE RISCO PARA *DAPHNIA* NA CLASSE DOS HORMÔNIOS DE MICROPOLIENTES

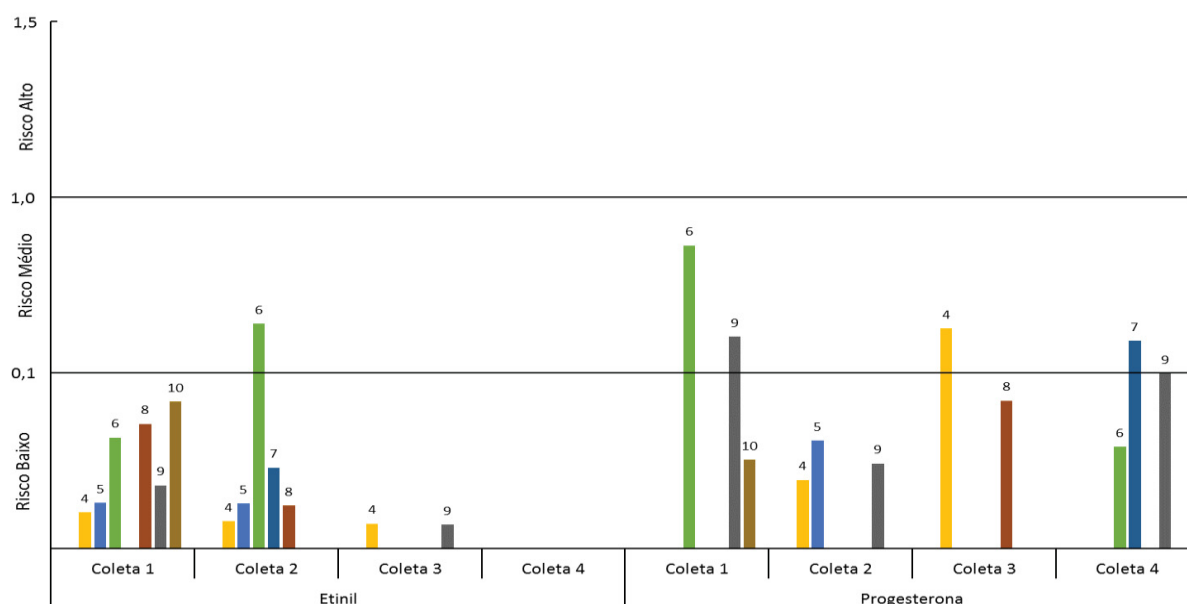


Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Os valores encontrados para o QR referente a alga verde (Figura 29) indicam alta sensibilidade ao composto PRG e maior tolerância ao EE2, em comparação aos demais organismos. Resultados estes contrários aos obtidos para os peixes. Não foi possível realizar a análise do QR nos pontos 1, 2 e 3, pois as concentrações nesses pontos foram abaixo dos valores de LD e LQ. As coletas 1 e 2 foram as que apresentaram o QR foi mais elevado, contudo, em nenhuma das coletas o QR apresentou nível alto. Ainda assim, a alga verde teve QR médio relacionado ao composto PRG no ponto 4 da terceira coleta e no ponto 7 da quarta coleta. O que corrobora a consideração de elevada sensibilidade desse organismo à contaminação do PRG.

FIGURA 29. QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGA VERDE NA CLASSE DOS HORMÔNIOS DE MICROPOLIENTES



Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Os resultados das quatro coletas indicam que os hormônios quantificados com maior concentração foram o EE2 e a PRG, sendo que o E2 e o E1 não apresentaram grandes contribuições para a elevação do QR das espécies analisadas. Também foi possível observar que apesar de os pontos dentro do perímetro urbano terem grande contribuição para o aumento do QR dos organismos estudados, os pontos zona rural também tiveram participação nos resultados obtidos. Portanto, verifica-se que o aporte de hormônios no rio não ocorre somente devido ao lançamento de esgoto doméstico pela ETE, podendo ocorrer também por meio da utilização de resíduos da pecuária na agricultura. Fato semelhante também foi descrito por Yuan *et al.* (2014), que analisaram hormônios em rios próximos à áreas agrícolas e ao perímetro

urbano. Em ambos os casos os autores encontraram elevado QR, porém, os maiores valores foram detectados em pontos adjacentes ao meio urbano.

A falta do QR nos pontos 1, 2 e 3 ocorreu principalmente devido à baixa contaminação dos compostos analisados nesses pontos. Os pontos 1 e 2 estão localizados próximos da nascente do rio, fato que explica a dificuldade em quantificar a presença das substâncias nesses pontos. Resultados semelhantes foram encontrados por Filipe *et al.* (2017), que também não conseguiu quantificar a presença de hormônios, como o E2, em um ponto próximo à nascente do rio. O QR aferido nos pontos a jusante do perímetro urbano apresentaram valores acima do esperado. Tais resultados podem ter ocorrido em razão da aplicação de resíduos da pecuária na lavoura ou devido ao lançamento de resíduos de grandes indústrias, localizadas próximas aos pontos de coleta. A última alternativa é mais provável, pois essas empresas possuem um elevado número de funcionários.

Aliando os valores de QR para os hormônios com os resultados encontrados para cafeína, pode-se observar uma correlação. Tal fato indica contaminação por esgoto doméstico nos mesmos pontos em que foi detectada contaminação por hormônios. Portanto, pode-se atrelar a presença de hormônios nos pontos 8, 9 e 10 ao lançamento no rio de esgoto gerado nas indústrias próximas aos pontos de coleta. Além do elevado QR individual quantificado nessa pesquisa, é necessário também levar em conta o efeito sinérgico dessas substâncias quando estão juntas. Wee *et al.* (2019), ao analisarem o QR de hormônios em um rio de abastecimento na Malásia, verificaram que os QRs individuais dessas substâncias foram praticamente insignificantes. Entretanto, o efeito deletério dos hormônios foi maior do que a soma dos efeitos individuais, fato que pode mascarar o verdadeiro risco da presença desses compostos no meio ambiente.

5.3.5 Anti-inflamatórios

Além dos anti-inflamatórios serem a classe de fármacos mais utilizada pela população, o emprego deles no tratamento veterinário também é uma prática comum. Desse modo, a contaminação no meio ambiente está associada ao seu consumo tanto por via humana quanto animal. Na avicultura os anti-inflamatórios são utilizados, principalmente, para evitar infecções que possam resultar em perda de peso (HUEZA, 2008). Já nos suínos essas substâncias são empregadas no tratamento de doenças que causam imunossupressão (STINGELIN, 2019).

Para essa categoria de micropoluentes, foram analisadas oito substâncias, sendo uma delas um metabólito. Os analitos estudados foram: fenoprofeno (FNP), ácido acetilsalicílico

(AAS), ácido salicílico (AS) (metabolito do AAS), ibuprofeno (IBU), paracetamol (PCT), cetoprofeno (CET), naproxeno (NPX) e diclofenaco (DCF). Para a realização das análises foi utilizada cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massas. Os resultados obtidos estão elencados na Tabela 26.

A detecção dos anti-inflamatórios ocorreu, sobretudo, nas coletas 1, 2 e 4, tendo sua presença mais evidente no ponto 6 de cada coleta. O FNP foi o composto de maior recorrência, apresentando também as concentrações mais elevadas, com relação a uma mesma coleta e mesmo ponto. Apesar de terem sido quantificados nos pontos 4, 5 e 6, localizados no perímetro urbano, também foram mensurados na área rural (pontos 3, 7, 8, 9 e 10). As concentrações desse tipo de fármaco, provavelmente, não foram provocadas apenas pelo esgoto da ETE. Observa-se que nas coletas 1, 2 e 4 ocorreu uma diminuição nas concentrações de FNP no ponto 7, bem como um aumento nos pontos 8 e 9. Além disso, o fato de o ponto 3 ter apresentado concentração na coleta 2 é mais um indício de que a presença dessa substância no meio ambiente também ocorre na zona rural.

Outro aspecto que pode ter influenciado na presença desses compostos nos pontos 8, 9 e 10 é a presença de três grandes indústrias, situadas entre essas posições. O grande número de funcionários dessas empresas é um fator relevante, já que os efluentes gerados por essas pessoas podem estar causando contaminação. Tal condicionante, aliada aos resultados das análises de cafeína, sugere uma correlação da presença de anti-inflamatórios com a contaminação por efluentes domésticos nos pontos mencionados (8, 9 e 10). Esses resultados estão de acordo com a literatura, na qual há estudos que associam intensa atividade humana com a ocorrência de diversos poluentes, como anti-inflamatórios. Pluciennik-koropczuk (2014), por exemplo, relatou ter detectado a presença de anti-inflamatórios em rios que estão em regiões de elevada densidade populacional. Mizukawa (2016) por sua vez, observou uma tendência de aferir menores valores de concentração desses fármacos em locais próximos da nascente do rio estudado.

TABELA 26. CONCENTRAÇÃO ANTI-INFLAMATÓRIO (mg L⁻¹) EM ÁGUA

	FNP	AS	AAS	IBU	PCT	NPX	CET	DCF
Coleta 1								
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	1,0069	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LQ	0,4185	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	23,875	0,4474	0,6871	3,0851	0,0806	0,2963	<LD	0,7114
P7	1,4712	<LD	<LD	0,0569	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	13,078	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	4,1146	<LQ	0,3510	<LQ	0,0234	<LD	<LD	<LD
P10	15,659	0,1584	0,5892	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 2								
P1	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD
P2	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	25,543	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	11,717	<LD	0,0681	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
P5	2,9602	<LD	0,0420	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	17,576	0,1371	0,1416	1,6640	<LD	0,1169	<LD	0,4771
P7	0,3447	0,0798	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	1,6775	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	2,4223	<LQ	0,0316	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	1,9659	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 3								
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	0,0220	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	0,0149	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
Coleta 4								
P1	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	0,4911	<LQ	<LQ	0,2570	0,0453	0,0347	<LD	0,0371
P7	<LD	<LD	<LQ	<LQ	0,0095	0,0045	<LD	0,0096
P8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	0,7337	<LD	<LQ	<LQ	0,0152	0,0120	<LD	0,0136
P10	1,3107	<LD	<LQ	<LQ	0,0038	0,0149	<LD	0,0225

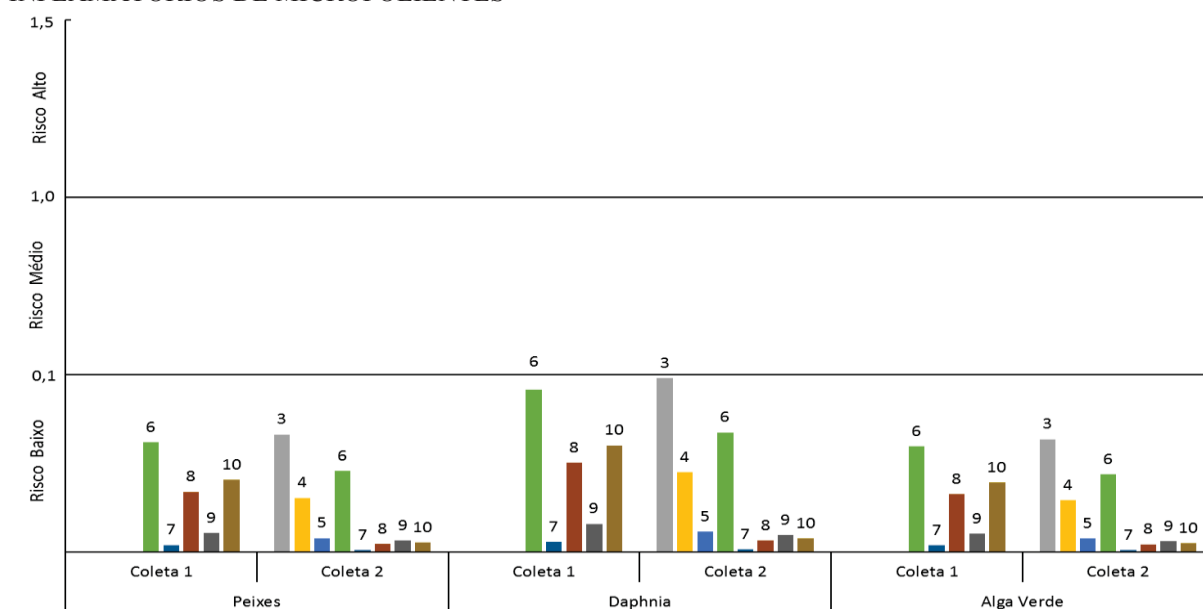
Nota: LD (Limite de detecção)

LQ (Limite de quantificação)

5.3.5.1 Quociente de risco ambiental para anti-inflamatórios

O quociente de risco (QR) ambiental determinado para os anti-inflamatórios pode ser observado na Figura 30. Contudo, estão mostrados somente os resultados encontrados para o composto FNP, nas coletas 1 e 2, pois foram os únicos casos que apresentaram valores significativos do quociente. Em razão da maior tolerância dos organismos estudados para a contaminação por anti-inflamatórios, os resultados de QR para essa classe de contaminante não atingiu em nenhum momento um QR de grau médio, permanecendo em todas as coletas com baixo risco.

FIGURA 30. QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES, *DAPHNIA* E ALGA VERDE NA CLASSE DOS ANTI-INFLAMATÓRIOS DE MICROPOLIENTES



Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Para esse tipo de fármaco, verificou-se que a *Daphnia* foi o organismo que apresentou maior sensibilidade, mas mesmo assim não alcançou um QR médio. Os pontos de maior QR foram o 3 e o 6, indicando que a contaminação do rio por essa substância não ocorre exclusivamente no perímetro urbano, visto que a área rural teve importante contribuição nos resultados. A baixa concentração de anti-inflamatórios no ponto 6 pode ter ocorrido em função da elevada taxa de remoção desses poluentes em ETEs. Fato semelhante foi observado no estudo de Santos *et al.* (2007), que analisou o esgoto antes e depois do tratamento uma ETE com tratamento biológico, localizada na cidade de Seville, na Espanha. O autor relatou uma taxa de eficiência no tratamento de até 93% para FNP.

5.3.6 β -bloqueadores

Os micropoluentes avaliados da classe dos β -bloqueadores foram o nadolol (NDL), propanolol (PRL) e metoprolol (MPL). Para a realização das análises foi utilizada cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massas. Os resultados estão contidos na Tabela 27.

A presença dos β -bloqueadores ocorreu, majoritariamente, na primeira coleta, na qual constatou-se níveis de concentração de PRL entre os pontos 6 e 10. O ponto 10 se destacou com a aferição de maiores valores. Demonstra que a contaminação por essas substâncias não está restrita a áreas urbanas. Na coleta 4, o NDL foi o composto quantificado no maior número de pontos (5, 7, 8 e 10). O fato de não ter sido detectado nos pontos 6 e 9 pode indicar que a contaminação, nos locais a jusante da área urbana, não se dá em função de poluição das cidades, especificamente. Essa classe de medicamentos é pouco aplicada no tratamento veterinário, sendo sua utilização praticamente limitada à animais de estimação. Desse modo, pelo seu uso não ser comum na pecuária, é coerente a ausência dessas substâncias em pontos a montante do perímetro urbano.

Pode-se atribuir a contaminação encontrada nos pontos 8 e 10 à presença de indústrias entre esses locais de coleta. Ainda, por ser um medicamento utilizado principalmente pelo ser humano, é possível relacionar a ocorrência dele em corpos hídricos à presença de poluição por esgoto doméstico (WEISS *et al.*, 2013). Quando comparado os resultados encontrados com as análises de cafeína, nota-se uma correlação direta. Tal fato sugere que a contaminação encontrada nos pontos 8 e 10 são oriundas de esgoto doméstico. Resultados semelhantes foram encontrados por Mcbean *et al.* (2018), que constataram a contaminação por β -bloqueadores em esgoto doméstico e hospitalares, no município de Ontário, no Canadá. Alder *et al.* (2010), em um estudo realizado na Suíça, apontou que a contaminação por β -bloqueadores ocorre exclusivamente em locais com presença humana. Os autores realizaram análises em vários pontos de um rio, onde observaram que a concentração desses micropoluentes aumentava de acordo com o acréscimo da densidade populacional.

TABELA 27. CONCENTRAÇÃO ANTI-HIPERTENSIVO (mg L⁻¹) EM ÁGUA DO RIO PIRAI

	NDL	PRL	MDL
Coleta 1			
P1	<LD	<LD	<LQ
P2	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LQ	<LQ
P4	<LD	<LD	<LQ
P5	<LQ	<LQ	<LD
P6	0,0960	0,7941	<LQ
P7	<LD	0,0838	<LD
P8	0,1914	0,4623	0,3635
P9	<LD	0,1393	<LQ
P10	<LQ	1,0155	0,6665
Coleta 2			
P1	<LD	<LD	<LQ
P2	<LD	<LD	<LQ
P3	<LQ	<LQ	<LD
P4	<LD	<LQ	<LQ
P5	<LD	<LQ	<LQ
P6	<LQ	0,3199	<LQ
P7	<LD	<LQ	<LD
P8	<LD	<LQ	<LD
P9	<LQ	0,0827	0,2979
P10	<LQ	<LD	0,8124
Coleta 3			
P2	<LQ	<LD	<LQ
P3	<LD	<LQ	<LD
P4	<LQ	<LD	<LD
P5	<LQ	<LD	<LD
P6	<LQ	<LD	<LD
P7	<LD	<LQ	<LD
P8	<LQ	<LQ	<LQ
P9	0,1789	<LQ	<LQ
P10	<LD	<LQ	<LQ
Coleta 4			
P1	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD
P4	<LQ	<LQ	<LD
P5	0,0743	0,0782	<LD
P6	<LD	<LD	<LD
P7	0,0826	<LQ	<LD
P8	0,1280	<LQ	<LD
P9	<LD	<LD	<LD
P10	0,1606	0,3475	<LD

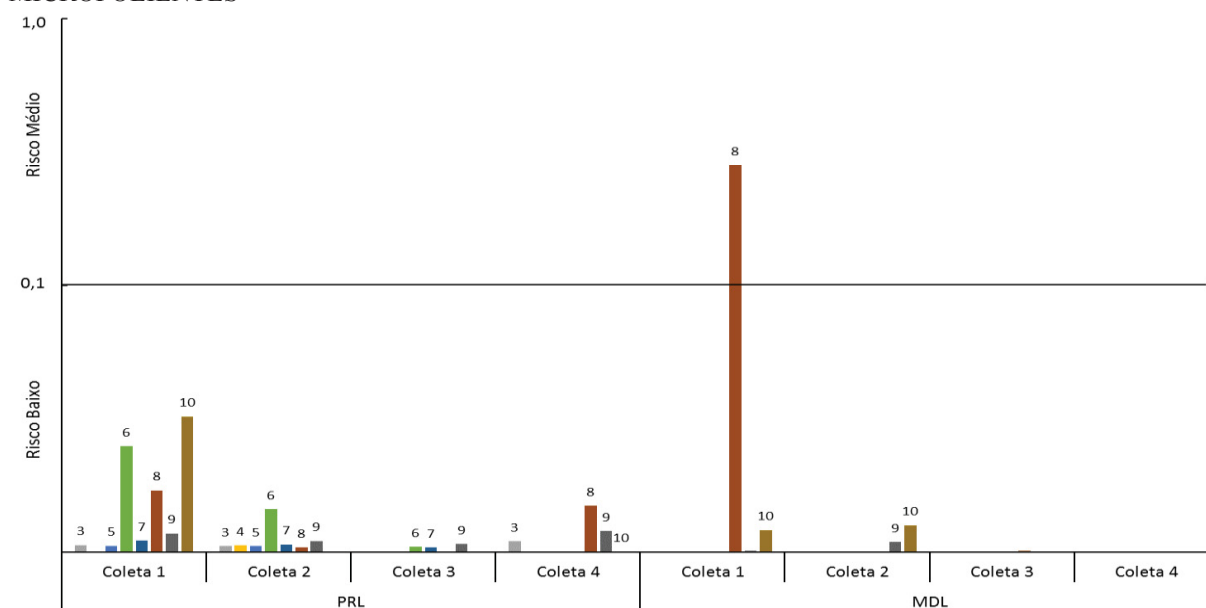
Nota: LD (Limite de detecção)

LQ (Limite de quantificação)

5.3.6.1 Quociente de risco ambiental para β -bloqueadores

Foram analisados os quocientes de risco (QRs) dos β -bloqueadores para os peixes, *Daphnia* e alga verde. Seus resultados estão mostrados nas Figuras 31, 32 e 33 respectivamente. Embora o QR tenha sido calculado para todas as substâncias analisadas, apenas os compostos PRL e NDL apresentaram valores relevantes, por isso foram os únicos que tiveram os resultados expostos.

FIGURA 31. QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS BETA BLOQUEADORES DE MICROPOLIENTES

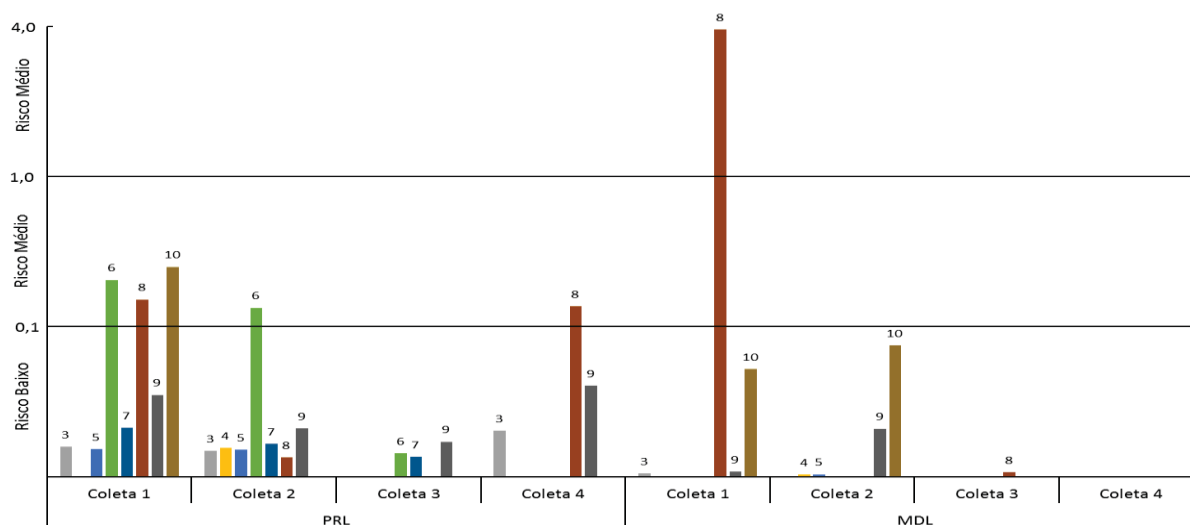


Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Analisando a Figura 31, que representa o QR para os peixes, observa-se que esses organismos foram os que apresentaram maior tolerância para a classe de micropoluentes dos β -bloqueadores. Os valores mais expressivos ocorreram nas coletas 1 e 2.

FIGURA 32. QUOCIENTE DE RISCO PARA *DAPHNIA* NA CLASSE DOS BETA BLOQUEADORES DE MICROPOLIENTES

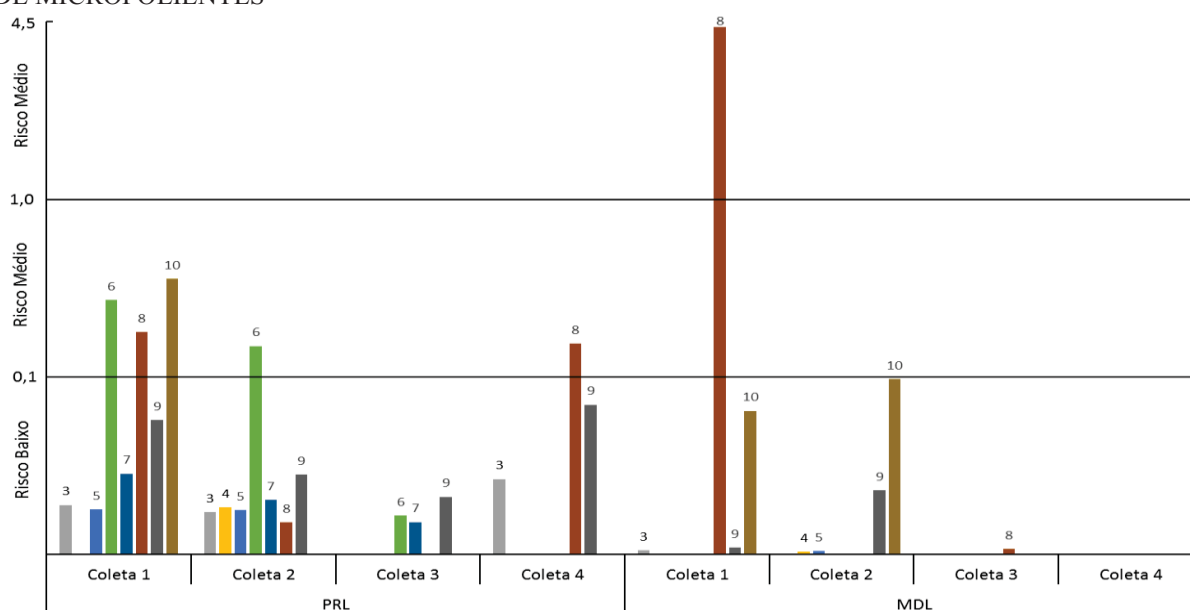


Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

A *Daphnia* (Figura 32), assim como a alga verde, apresentou maior sensibilidade para os β -bloqueadores. Os resultados de QR mais expressivos para esse organismo (*Daphnia*) também ocorreram nas coletas 1 e 2, com destaque para o ponto 8, que obteve o maior QR. O QR para a alga verde (Figura 33), semelhante ao observado para a *Daphnia*, atingiu nível médio nos pontos 6, 8 e 10 da segunda e quarta coleta, já no ponto 8 da primeira coleta resultou em um valor considerado alto.

FIGURA 33. QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGAS VERDES NA CLASSE DOS BETA BLOQUEADORES DE MICROPOLIENTES



Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Os resultados encontrados para o QR dos peixes, *Daphnia* e alga verde sugerem que a contaminação por β -bloqueadores ocorre em pontos que antecedem o perímetro urbano. Além disso, o fato de que os maiores valores de QR, relacionados ao composto MDL, estarem em pontos distantes da área urbana, indica que o aporte desse poluente não é devido apenas a ETE. Trabalhos encontrados na literatura mostram forte presença de β -bloqueadores no meio ambiente, principalmente o PRL e MDL. Godoy *et al.* (2015) relataram isso, ao analisarem 79 artigos científicos com dados sobre essa classe de micropoluentes. O fato de ter sido encontrado elevado QR do MDL e PRL aponta uma concentração acima da ideal para os organismos estudados. Esses resultados podem ter ocorrido, principalmente, pela elevada mobilidade desses compostos no meio ambiente. López-serna *et al.* (2013) avaliaram a concentração do MDL em águas subterrâneas na região metropolitana de Barcelona, na Espanha, encontrando valores de até $0,35 \mu\text{L}^{-1}$ nos pontos analisados.

O elevado QR no ponto 6 pode indicar baixa biodegradabilidade e dificuldade de remoção de β -bloqueadores em ETEs. Radjenovic *et al.* (2007) e Maurer *et al.* (2007), ao analisaram em seus trabalhos a degradação desse composto em ETEs com tratamento de lodo ativado, verificaram taxas de remoção entre 10% e 79%, respectivamente. Pode-se relacionar também a elevação do QR nos pontos 8, 9 e 10 com a presença de três grandes indústrias, localizadas próximas a esses locais. Pelos β -bloqueadores serem utilizados quase que exclusivamente pelo ser humano, há evidências de que próximo a esses pontos há o aporte de esgoto doméstico. Aliando os resultados encontrados para essas substâncias e para a cafeína, constata-se uma forte correlação. Indica-se, assim, que a contaminação ambiental por β -bloqueadores verificada nesse estudo está relacionada ao lançamento de esgoto doméstico no rio.

5.3.7 Produtos de cuidado pessoal

Embora sejam conhecidos como produtos de cuidado pessoal, a utilização dessas substâncias não se restringe ao uso humano, mas também agrícola e veterinário. Os compostos dessa classe de micropoluentes estudados nesse trabalho foram os parabenos (metil, etil, propil e butil parabenos) e o triclosan. As análises foram realizadas em cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massas. Os resultados obtidos estão registrados na Tabela 28.

TABELA 28. CONCENTRAÇÃO PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL (mg L⁻¹) EM ÁGUA DO RIO PIRAI

	TRC	METP	ETIP	PROP	BUTP	BZP
Coleta 1						
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	0,6685	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	0,0551	0,4968	0,3526	0,0420	0,0593	0,2935
P7	0,0091	0,0828	<LQ	<LD	<LD	<LQ
P8	0,0137	0,1216	0,0118	<LD	<LD	<LD
P9	0,0248	0,2051	<LD	0,0176	<LD	<LD
P10	0,0087	0,8362	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 2						
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	0,1018	1,3985	0,0945	0,0306	0,0193	0,0582
P7	0,0267	0,1804	0,0019	0,0092	<LQ	0,0009
P8	0,0145	0,1430	0,0003	0,0064	<LQ	<LD
P9	0,0151	0,1652	0,0010	0,0078	<LQ	0,0021
P10	0,0162	0,1368	0,0016	0,0090	0,0023	0,0009
Coleta 3						
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
P5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
P6	<LD	<LD	0,0176	<LD	<LD	<LD
P7	0,0257	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ
P8	0,0255	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	0,0549	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ
P10	0,0513	<LD	0,0159	<LD	<LD	<LQ
Coleta 4						
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	0,1162	<LQ	0,0045	<LD
P6	<LD	2,0885	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	<LD	0,5673	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	0,1315	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: LD (Limite de detecção)

LQ (Limite de quantificação)

Os produtos de cuidado pessoal foram detectados, principalmente, na primeira e segunda coleta, com as concentrações mais relevantes verificadas no ponto 6. As coletas 3 e 4 tiveram menor presença desses contaminantes, tanto em número de ocorrências quanto em concentração. Os compostos que foram encontrados em um maior número de pontos foram o TRC, seguido do METP. Apesar de terem sido quantificados em pontos localizados dentro da área urbana e a jusante dela, não é possível afirmar que a presença dessas substâncias nos pontos a jusante da área rural não seja em função do aporte desses poluentes durante a passagem do rio pelo perímetro urbano. Já que não foram detectados em nenhum ponto localizado na zona rural a montante do perímetro urbano.

A contaminação ambiental por esses compostos pode ser associada, sobretudo, ao perímetro urbano, com o maior aporte ocorrendo entre os pontos 5 e 6, provavelmente devido ao lançamento de esgoto da ETE. Li *et al.* (2016), ao estudaram a variação temporal e espacial dos parabenos em um rio localizado na cidade de Beijing, na China, verificaram que esses micropoluentes possuem elevada persistência no meio ambiente e são facilmente carregados pelas águas. Tal fato pode explicar a ocorrência desses compostos em pontos a jusante da área urbana. Na pesquisa de Li *et al.* (2016) foram detectados com maior frequência concentrações de METP e ETEP. Ainda, os resultados apontaram que os locais com maior ocorrência desses poluentes foram próximos ao perímetro urbano.

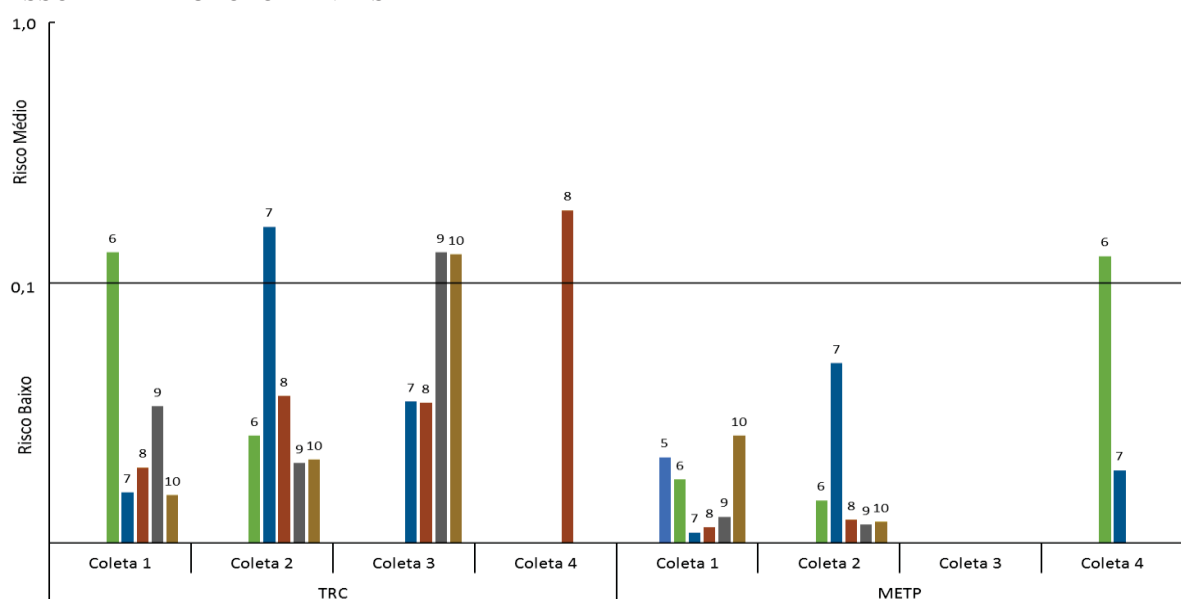
O TRC também foi quantificado em um grande número de pontos, seguindo o mesmo padrão encontrado para o composto METP. Contudo, o TRC foi aferido apenas em pontos dentro do perímetro urbano e a jusante dele, o que indica que a sua principal fonte está nessa região, mais especificamente a ETE. Esses resultados condizem com os encontrados por Madikizela *et al.* (2014), que monitoraram a presença do composto TRC ao longo do rio Mbokodweni, em Durban (África do Sul). Os autores detectaram concentrações de TRC de até 8,0 mg L⁻¹ no resíduo de uma ETE e valores até 0,9 mg L⁻¹ em pontos a jusante do rio. Verificaram também a ausência do TRC em amostras coletadas em pontos a montante do rio, levando a crer que a principal fonte desse contaminante foi a ETE.

5.3.7.1 Quociente de risco ambiental para produtos de cuidado pessoal

Os quocientes de risco (QRs) analisados para os produtos de cuidado pessoal está mostrado nas Figuras 34, 35 e 36. Apesar do QR ter sido calculado para os compostos TRC, METP, ETIP, PROP, BUTP e BZP, apenas foram expostos os resultados do TRC e do METP, pois foram os únicos que apresentaram valores significativos.

Os resultados do QR para os peixes (Figura 34) indicam que esses organismos estão expostos à contaminação por produtos de cuidado pessoal apenas após o ponto 6. A exceção à regra foi o composto METP, que no ponto 5 da primeira coleta já apresentou um resultado significativo de QR. Observa-se na figura 34 que os pontos que atingiram nível médio de risco para o composto TRC estão a jusante da ETE, apontando para uma possível relação entre a elevação do risco e a ETE. Apesar do risco ser médio, o fato desses organismos terem uma exposição continuada a esses contaminantes pode ter efeito negativo grave.

FIGURA 34. QUOCIENTE DE RISCO PARA PEIXES NA CLASSE DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DE MICROPOLIENTES

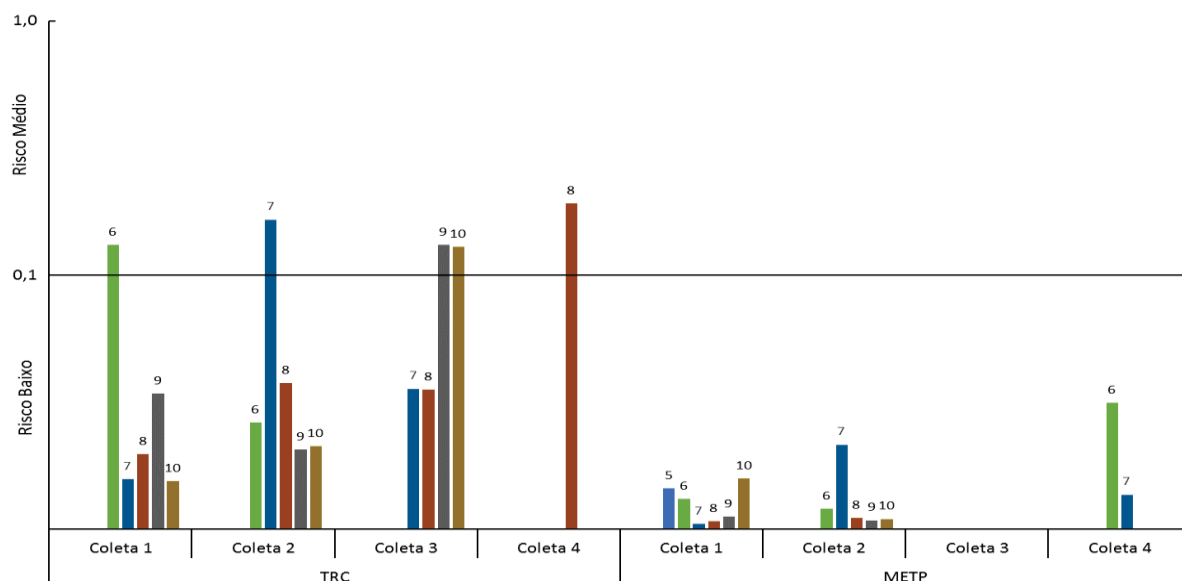


Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta

Fonte: Autor

Os resultados do QR relacionado a *Daphnia* (Figura 35) mostram uma sensibilidade para o composto TRC, semelhante ao ocorrido para os peixes. Para o METP, de maneira contrária, há maior tolerância quando comparado com os demais organismos estudados. O QR revela que o perímetro urbano possui a maior interferência negativa para a *Daphnia*.

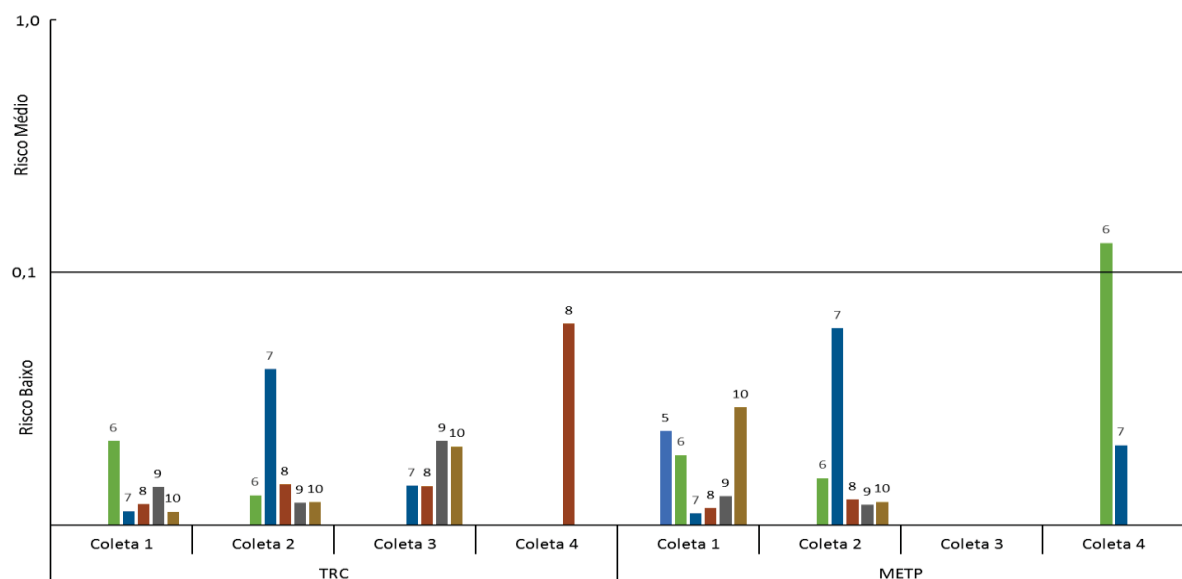
FIGURA 35. QUOCIENTE DE RISCO PARA *DAPHNIA* NA CLASSE DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DE MICROPOLIENTES



Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta
 Fonte: Autor

As algas verdes (Figura 36) foram os organismos que apresentaram maior tolerância aos compostos pertencentes à classe dos produtos de cuidado pessoal, quando comparado com os demais organismos estudados. O QR relacionado às algas verdes só é observado a partir do perímetro urbano. As coletas 1 e 2 foram as que apresentaram maior ocorrência de QR significativo, com incidência do ponto 6 até o ponto 10 na primeira coleta e do ponto 5 até o ponto 10 na segunda coleta.

FIGURA 36. QUOCIENTE DE RISCO PARA ALGA VERDE NA CLASSE DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DE MICROPOLIENTES



Nota: O número acima da coluna representa o ponto de coleta
 Fonte: Autor

Todos os organismos estudados nesse trabalho apresentaram QR relevante apenas para dois compostos da classe dos produtos de cuidado pessoal, o METP e o TRC. As coletas 1 e 2 foram as que obtiveram QR em maior número de pontos, porém, foi na quarta coleta que ocorreu o QR de valor mais elevado. Os peixes e a *Daphnia* foram os organismos com maior sensibilidade para o composto TRC. Para o METP, os organismos com maior sensibilidade foram os peixes e as algas verdes. Portanto, os organismos mais afetados pela contaminação por produtos de cuidado pessoal foram os peixes.

Mizukawa (2016), em seu estudo, obteve QRs significativos para o TRC em pontos afastados do perímetro urbano. No entanto, ao contrário dos resultados apresentados nesse trabalho, Mizukawa também obteve QRs altos para o TRC em locais próximos à nascente do rio estudado, indicando elevada contaminação já nos primeiros pontos de coleta. O fato da maioria dos parabenos não terem apresentado um resultado significativo também foi observado no trabalho realizado por Santos *et al.* (2016). Os autores determinaram o QR em rios de Curitiba e região metropolitana, observando que os compostos ETIP, PROP, BUTP e BZP não obtiveram valores de QR expressivos, principalmente em pontos afastados da zona urbana. Santos *et al.* (2016) relataram também que o METP, pertencente à família dos parabenos, foi a substância com maior QR, sobretudo no perímetro urbano.

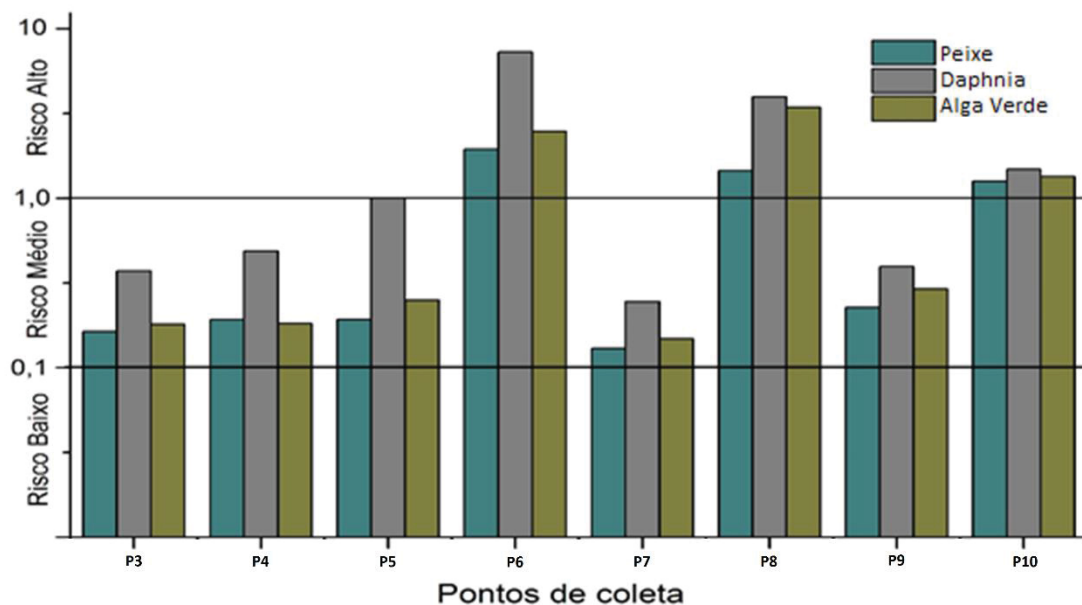
5.4 ANÁLISE DE RISCO TOTAL EM ÁGUA

Com o intuito de obter uma visão global do QR para todas as substâncias analisadas nessa pesquisa, foi realizado o cálculo do QR_t de todas as coletas. Para tanto, foi considerado que o QR de cada um dos compostos é acumulativo. Não é possível mensurar a concentração de todas as substâncias presentes na água, já que quase todo composto orgânico pode ser dissolvido nesse solvente. Desse modo, é muito difícil encontrar o verdadeiro valor do QR em uma amostra ambiental. Portanto, para obter um resultado mais realista possível sobre a contaminação ambiental no rio Piraí, foram baseadas em consideração todas as informações de QR disponíveis.

Na Figura 37 estão mostrados os valores de QR_t calculados para a coleta 1. Nota-se que a primeira coleta foi a que apresentou índices de QR_t mais expressivos. Com exceção dos pontos 1 e 2, em todos os demais o QR_t resultou em valores altos no mínimo para dois dos organismos analisados. A *Daphnia* e as algas verdes apresentaram na coleta 1 QR alto em todos os pontos. Os riscos foram mais elevados nos pontos 6 e 8, sendo que um deles está localizado dentro do perímetro urbano e o outro na área rural. Os pontos 1 e 2 apresentaram pouco ou

nenhum QR, pois estão situados na proximidade da nascente do rio. O ponto 1, inclusive, está inserido dentro da Floresta Nacional de Pirai do Sul. Já o ponto 2, apesar de estar próximo de plantações, ainda se localiza na extremidade da floresta.

FIGURA 37. QUOCIENTE DE RISCO TOTAL, COLETA 1



Fonte: Autor

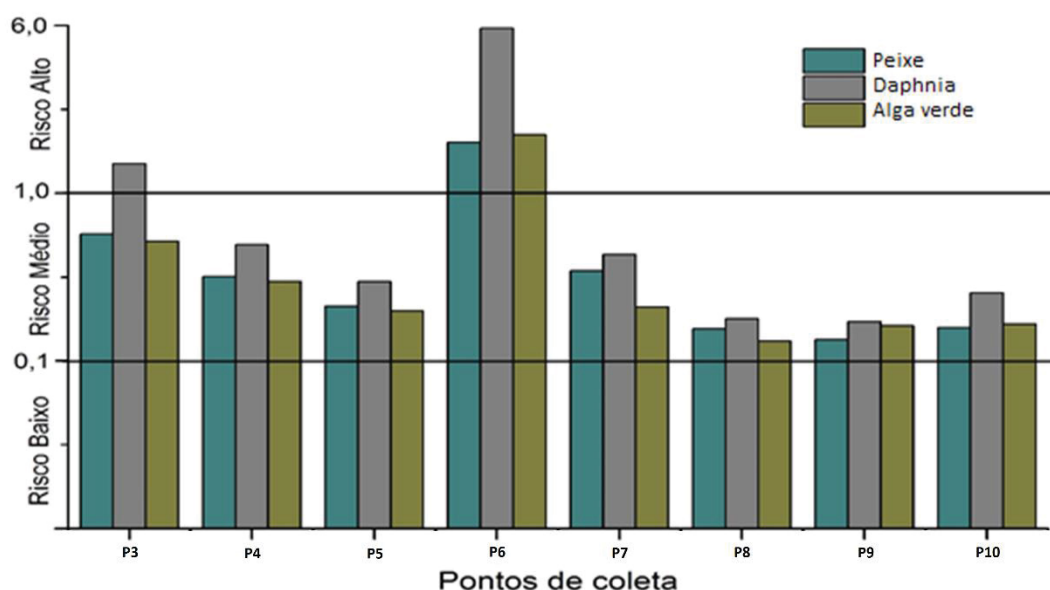
Nota: Os pontos 1 e 2 não foram expostos pois não apresentaram resultados significativos

Para o ponto 6 a maior concentração do QR se deve, majoritariamente, a presença de uma ETE. Tal constatação é corroborada com o resultado do QR no ponto 5, que fica a jusante da ETE e a cerca de 200 metros do ponto 6. Nos pontos 8 e 10 observou-se uma elevação do QR em relação aos pontos anteriores, resultados esses ocorridos, possivelmente, devido à presença de indústrias próximas. A contaminação da água nesses pontos pode ser oriunda do esgoto doméstico dos funcionários das referidas empresas. Em comparação com o QRt das demais coletas, verifica-se que a coleta 1 foi a que apresentou os valores mais expressivos. Esses resultados podem ter ocorrido em razão do período de estiagem que antecedeu a coleta. Como pode ser observado na Figura 40, a região passou por um período longo sem chuvas, o que certamente contribuiu para a elevação da concentração dos poluentes.

Na coleta 2 (Figura 38), o QRt não apresentou resultados tão intensos como os percebidos na primeira coleta. Os organismos que apresentaram maior sensibilidade para a poluição foram a *Daphnia* e as algas verdes. A *Daphnia*, especificamente, apresentou QR alto em todos os pontos avaliados. Os resultados de QR nos pontos 1 e 2 não foram expostos, pois apresentaram níveis modestos, certamente devido ao local em que esses pontos estão

localizados. Quanto aos demais pontos, o que obteve valor mais elevado foi o 6, em virtude do efluente da ETE. Os locais a jusante do ponto 6 tiveram uma redução do QRt, o que pode estar associado a elevada carga de efluente da ETE recebida pelo rio. O ponto 8 não apresentou resultados com diferença significativa em relação aos seus vizinhos. Nessa coleta 2 não houve um grande período de estiagem, portanto, este fator não exerceu grande influência sobre os resultados encontrados.

FIGURA 38. QUOCIENTE DE RISCO TOTAL, COLETA 2

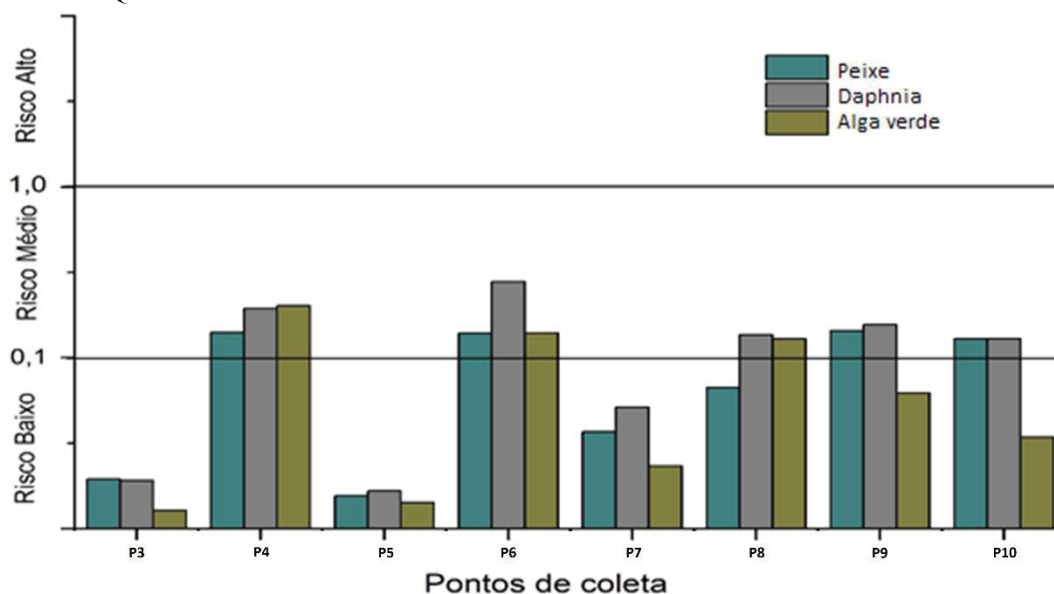


Fonte: Autor

Nota: Os pontos 1 e 2 não foram expostos pois não apresentaram resultados significativos

Os resultados do QRt para a coleta 3 estão exibidos na Figura 38, onde verifica-se que não foram atingidos níveis de risco alto. Para os pontos 4 e 6, todos os organismos estudados apresentaram nível médio de QRt. Nessa terceira coleta, não foi possível obter a amostra do ponto 1, devido à dificuldade de acesso causada por fortes chuvas que antecederam o dia da coleta. Seguindo o mesmo padrão da primeira e segunda coleta, o ponto 2 não apresentou QRt significativo, sendo assim seus resultados não foram expostos. Os demais pontos tiveram QRt bem abaixo dos resultados apresentados nas coletas 1 e 2, o que pode ser explicado pela ocorrência de eventos de forte precipitação. Observando a Figura 40, verifica-se que a região passou por um grande período de chuvas, que pode ter causado elevação no volume da água do rio e, por consequência, diluição das substâncias presentes na água.

FIGURA 39. QUOCIENTE DE RISCO TOTAL COLETA 3

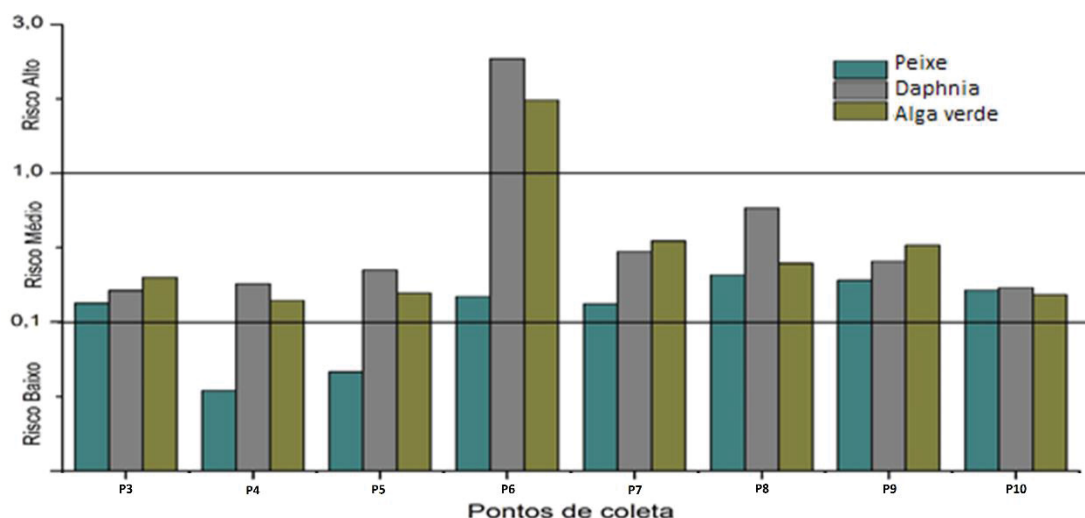


Fonte: Autor

Nota: Os pontos 1 e 2 não foram expostos pois não apresentaram resultados significativos

Os resultados de QRt da coleta 4 (Figura 39) são mais modestos, em comparação com os valores encontrados para as coletas 1 e 2. O ponto 6 foi o único, na quarta coleta, com elevado QRt. Já os demais locais apresentaram nível médio de risco para a *Daphnia* e algas verdes. Assim como nas demais coletas, os pontos 1 e 2 não apresentaram QRt significativo, provavelmente por estarem localizados dentro ou próximo de uma unidade de conservação. Sendo assim, seus resultados não foram expostos. Para os demais pontos, o organismo mais afetado foi a alga verde, que apresentou QRt médio em todas as amostragens entre os pontos 3 e 10. A *Daphnia*, em segundo lugar, apesar de em alguns pontos seu QRt ter sido mais elevado do que para a alga verde, no ponto 10 manteve o QRt em nível baixo. O único ponto em que foi obtido QRt alto foi o 6, para a *Daphnia* e a alga verde. Tal resultado foi influenciado, possivelmente, pelo aporte de efluentes da ETE no rio. Além do mais, isso também pode ter afetado o QRt dos pontos a jusante do 6. Os resultados de QRt para a coleta 4 também tiveram influência das fortes chuvas que antecederam a coleta, como observado na Figura 41.

FIGURA 40. QUOCIENTE DE RISCO TOTAL COLETA 4

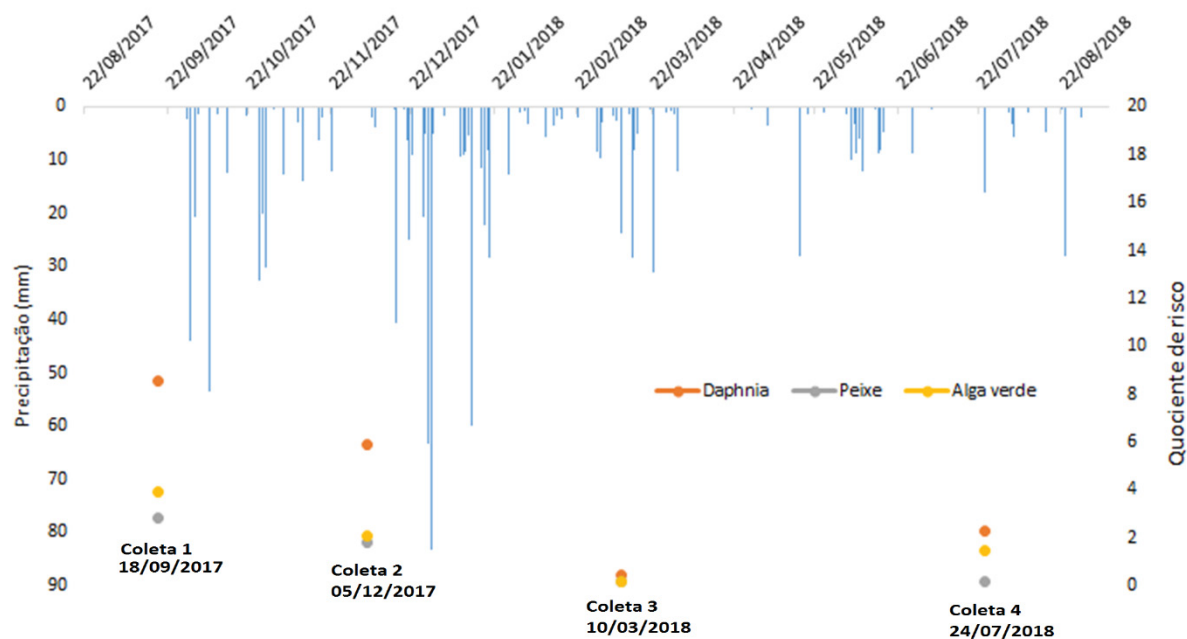


Fonte: Autor

Nota: Os pontos 1 e 2 não foram expostos pois não apresentaram resultados significativos

A influência da precipitação no QRT está mostrada na Figura 41. O gráfico foi plotado com dados de chuva, de agosto de 2017 a agosto de 2018, e os valores do QRT no ponto 6 em cada uma das coletas. Os dados da variável meteorológica (precipitação) foram adquiridos no banco de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2019). Especificamente, dos registros da estação de monitoramento de Castro (código 83313), situada aproximadamente a 30 km do primeiro ponto de coleta e menos de 15 km do último ponto.

FIGURA 41. DADOS DE PRECIPITAÇÃO VS QUOCIENTE DE RISCO TOTAL (QRT)



Fonte: Autor com dados do INMET (2019)

Observa-se, no gráfico, que a variação do QRt para os organismos estudados está de acordo com a chuva local. A coleta 1 foi o que apresentou maior QRt, a data dessa coleta precede um período de estiagem mais elevado quando comparado com as demais coletas. Apresenta também maior QRt para os organismos estudados, indicando uma influência direta da precipitação no quociente de risco. A terceira coleta foi a com menor valor de QRt para todos os organismos analisados. O dia da coleta 3 ocorreu logo em seguida a um longo evento de precipitação, o que contribuiu para a diminuição do QRt. Portanto, períodos longos de estiagem prejudicam a vida aquática, elevando o QRt. Já períodos chuvosos, podem ser benéficos, pois ocorre maior diluição dos compostos.

O QRt está diretamente ligado ao aporte de contaminantes no rio, essa relação pode ser observada em todas as coletas. Verificou-se, por exemplo, a elevação do QRt no ponto 6, que fica a jusante da ETE, em comparação com o ponto 5, situado a montante da estação de tratamento. Desse modo, pode-se correlacionar o QRt com análises mais simples, como de oxigênio dissolvido (OD), diferentes formas de nitrogênio e de fósforo. Na Tabela 29 está mostrada a correlação do QRt, em cada ponto, com a concentração de OD, amônia, nitrato e ortofosfato.

TABELA 29. CORRELAÇÃO QUOCIENTE DE RISCO TOTAL COM DEMAIS ANÁLISES

Análise	Organismo	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4
OD	<i>Daphnia</i>	-0,632	-0,148	-0,599	-0,398
	Peixe	-0,634	-0,316	-0,632	-0,591
	Alga verde	-0,649	-0,181	-0,307	-0,506
Amônia	<i>Daphnia</i>	0,826	0,775	0,378	0,634
	Peixe	0,806	0,828	0,738	0,772
	Alga verde	0,529	0,775	0,214	0,744
Nitrato	<i>Daphnia</i>	0,762	0,754	0,200	0,153
	Peixe	0,705	0,894	0,618	0,910
	Alga verde	0,405	0,818	0,128	0,846
Ortofosfato	<i>Daphnia</i>	0,830	0,862	0,344	0,235
	Peixe	0,800	0,971	0,657	0,957
	Alga verde	0,514	0,923	0,168	0,945

O OD apresentou correlação negativa com o QRt, isto é, as variáveis se mostraram inversamente proporcionais. As concentrações de amônia, nitrato e ortofosfato resultaram em melhores correlações, em comparação ao OD. O QRt para os organismos estudados se correlacionou melhor com a concentração de amônia, mesmo o resultado sendo menos expressivo na coleta 3. A concentração de ortofosfato foi a que resultou em valores mais elevados de correlação com o QRt. Nas coletas 1, 2 e 4, entretanto, os valores variaram muito

em comparação com a coleta 3. A correlação é uma importante ferramenta para a melhor compreensão da origem de determinados contaminantes. No entanto, análises quantitativas são necessárias para que se possa entender o regime de transporte desses compostos na água.

5.5 MICROPOLUENTES EM SEDIMENTO

As análises aplicadas para amostras de sedimento seguiram o mesmo padrão das análises de micropoluentes realizadas em água. Da mesma forma, os pontos amostrais são referentes a mesma localização.

5.5.1 Agroquímicos

Os agroquímicos podem ser encontrados tanto em solo, como na coluna d'água e nas camadas de sedimento dos sistemas aquáticos. A concentração dessas substâncias é dependente de diversos processos aos quais estão sujeitos quando expostos às condições ambientais, como degradação (por fatores físicos, químicos ou biológicos), volatilização, adsorção pelos colóides do solo, transporte por escoamento superficial e lixiviação. O manejo agrícola também pode influenciar na disposição dessa classe de contaminantes no meio ambiente (VRYZAS, 2018).

Os compostos estudados foram DED, DDT e seus metabólitos DDE e DDD. No entanto, os resultados das análises não foram expostos, pois não detectou-se concentrações desses agroquímicos em nenhum ponto amostral das coletas realizadas. Na literatura, de modo contrário, estudos verificaram concentrações de agroquímicos, como o DDT e DED, em média cem vezes maiores em amostras de sedimento do que na coluna d'água (CHATTOPADHYAY; CHATTOPADHYAY, 2015; VELJANOSKA-SARAFILOSKA *et al.*, 2013 e VELJANOSKA-SARAFILOSKA; STAFILOV, 2012). A presença desses compostos em sedimento deveria ser mais evidente do que na coluna d'água, pois o seu Kow elevado torna essas substâncias pouco solúveis em água, tendendo a ficarem retidas com maior facilidade no sedimento. A ausência de concentração quantificável nos pontos analisados pode ter ocorrido em função do sedimento ser de origem recente, o que dificultaria a sua detecção.

5.5.2 Antibióticos

Os micropoluentes estudados da classe dos antibióticos foram: cloroxina (CLX), sulfametazol (SLF), tilosina (TLS) e vancomicina (VNC). Para análise dos compostos em sedimento, com o diferencial apenas no processo de extração, o restante dos procedimentos

foram iguais aos realizados para as análises das amostras líquidas. As frequências de detecção e a variação das concentrações dos antibióticos examinados estão dispostas na Tabela 30.

TABELA 30. CONCENTRAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO

	CLX	SLF	TLS	VNC
Coleta 1				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	0,1039	0,1161	0,0150	<LD
P4	0,0786	0,4650	<LD	<LD
P5	0,1254	0,7181	0,0223	<LD
P6	<LD	0,4587	<LD	<LD
P7	<LD	0,2767	<LD	<LD
P8	0,1235	0,3246	0,0168	<LD
P9	0,2606	0,2715	0,0100	<LD
P10	<LD	0,2445	0,0201	<LD
Coleta 2				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	0,0400	0,5697	<LD	<LD
P4	0,2011	0,1622	<LD	<LD
P5	0,3871	0,7526	<LD	<LD
P6	0,1544	1,0302	<LD	<LD
P7	0,1868	0,2690	<LD	<LD
P8	0,1340	0,1547	<LD	<LD
P9	0,2050	0,1448	<LD	<LD
P10	0,3545	0,1262	<LD	<LD
Coleta 3				
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	0,3249	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	0,1214	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 4				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	0,3052	<LD	<LD
P4	0,1245	0,2791	<LD	<LD
P5	0,2281	0,6545	<LD	<LD
P6	<LD	0,6626	0,0346	<LD
P7	<LD	0,2428	<LD	<LD
P8	0,1146	0,2133	<LD	<LD
P9	0,2072	<LD	<LD	<LD
P10	0,1877	<LD	<LD	<LD

Nota: LD (Limite de detecção)

Observa-se na Tabela 30 que as frequências de detecção são semelhantes aos resultados obtidos das análises realizadas na coluna d'água. As coletas 1 e 2 foram as que

apresentaram os maiores números de pontos em que as substâncias foram detectadas. Destaca-se, porém, que não ocorreram profundas variações na concentração desses compostos de um ponto para outro, em comparação com as análises em água. Nota-se também que, apesar da variação da concentração não ser muito clara, os maiores valores ocorreram em pontos dentro da área urbana.

A pouca frequência de resultados na terceira coleta pode indicar que a contaminação por antibióticos é sensível ao volume de chuvas, já que nesse período ocorreram fortes eventos de precipitação em comparação as demais coletas. Isso é justificado pelo fato do K_{ow} dessas substâncias ser próximo de zero, o que representa elevada solubilidade em água. Sabri *et al.* (2018), ao analisarem o sedimento ao longo de um rio em Casteren (Holanda), chegaram a padrões de elevação da concentração de antibióticos semelhantes aos encontrados nesta pesquisa. Os autores relataram concentrações de antibióticos de até $35 \mu\text{g g}^{-1}$ em pontos de coleta a montante da ETE, $280 \mu\text{g g}^{-1}$ em um local próximo à estação de tratamento e cerca de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ em pontos a jusante da ETE. Os resultados evidenciam que, apesar da contaminação ter origem também em áreas agrícolas, o maior aporte de antibióticos ocorreu na ETE.

5.5.3 Hormônios

Os hormônios estudados em sedimento, assim como para as análises em água, foram: estrona (E1), etinil estradiol (EE2), estradiol (E2) e progesterona (PRG). Para tanto, utilizou-se o método da cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massas. Os resultados de concentração e frequência de detecção estão elencados na Tabela 31.

TABELA 31. CONCENTRAÇÃO HORMÔNIOS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO

	E1	EE2	E2	PRG
Coleta 1				
P1	<LD	<LQ	<LD	<LD
P2	<LD	<LQ	<LD	<LQ
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LQ	<LD	<LD
P5	<LD	<LQ	<LQ	2,5477
P6	<LD	<LQ	<LQ	4,3198
P7	<LD	<LQ	<LD	1,2569
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LQ	<LD	<LD
P10	<LD	<LQ	<LD	<LD
Coleta 2				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LQ	<LD	<LQ
P3	<LQ	<LQ	<LD	0,2183
P4	<LD	<LQ	<LQ	2,8956
P5	<LD	<LQ	<LQ	8,6605
P6	<LQ	<LQ	<LD	15,115
P7	<LD	<LD	<LD	<LQ
P8	<LD	<LD	<LD	<LQ
P9	<LD	<LQ	<LD	<LD
P10	<LD	<LQ	<LD	<LD
Coleta 3				
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	0,12791
P5	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	0,10940
P7	<LD	<LD	<LD	0,20855
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 4				
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	0,03418
P5	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: LD (Limite de detecção)

LQ (Limite de quantificação)

Os resultados das análises indicam que os hormônios são pouco acumulativos em sedimento. Apesar dos compostos E1, E2 e EE2 terem sido detectados em vários pontos das coletas 1 e 2, apenas a PRG apresentou concentrações suficientemente elevadas para ser quantificada. Os hormônios possuem K_{ow} entre 3 e 4, possuem maior solubilidade em água, quando comparado com os demais compostos, fator que pode diminuir a probabilidade de encontrar essas substâncias na área sedimentar de corpos hídricos.

A PRG foi aferida, principalmente, nos pontos próximos ao perímetro urbano, tendo maior presença na primeira e segunda coleta, sendo que em ambas o ponto 6 foi o com maior concentração. Na coleta 1, esse composto foi quantificado nos pontos 5, 6 e 7. A presença da PRG nesse último ponto pode ter sido em razão da concentração elevada no ponto 6. Na segunda coleta, essa substância foi detectada do ponto 3 até o 6. Os maiores valores ocorreram no ponto 6, demonstrando que a contaminação por PRG tem início na zona rural, porém, o maior aporte ocorre no perímetro urbano.

Em comparação com os resultados encontrados na água, observa-se uma maior tendência da PRG em permanecer no sedimento. Já o composto EE2 só pode ser encontrado em concentrações acima do limite de quantificação (LQ) na coluna d'água. Machado *et al.* (2017) obtiveram resultados semelhantes ao analisaram a presença de hormônios na água e no sedimento do rio Iguaçu, no município de Curitiba, no qual os dados da pesquisa demonstraram uma menor mobilidade da PRG no meio ambiente, ocasionando no acúmulo desse poluente no sedimento. Park *et al.* (2018), analisaram hormônios em água e sedimento em um rio do Colorado (EUA), obtiveram elevadas concentrações tanto na coluna d'água quanto no sedimento. Contudo, a PRG apresentou concentrações vinte vezes superiores no sedimento do que na água, indicando novamente maior interação desse composto ao sedimento, quando comparado com os demais hormônios estudados.

Por fim, os resultados evidenciam que o perímetro urbano apresentou maior contribuição para a contaminação por hormônios no rio Piraí. No entanto, constatou-se que o aporte desses micropoluentes também ocorre em zonas rurais, ainda que em menor intensidade. As análises indicaram, inclusive, que um dos possíveis responsáveis pela entrada de hormônios é a ETE. Tal diagnóstico está de acordo com a literatura, já que estudos realizados sugeriram que as estações de tratamento de efluentes sejam as fontes mais prováveis de contaminação por hormônios encontrada nos rios (FILIPPE *et al.*, 2017; GIGER *et al.*, 2006; MAURER *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2007).

5.5.4 Anti-inflamatórios

A quantificação dos anti-inflamatórios em sedimento foi realizada da mesma forma que os procedimentos para as amostras em água. As análises foram executadas, portanto, por meio de cromatografia gasosa acoplada com espectrofotometria de massas. Os analitos estudados foram: fenoprofeno (FNP), ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS) (metabólito do AAS), ibuprofeno (IBU), paracetamol (PCT), cetoprofeno (CET), naproxeno (NPX) e diclofenaco (DCF). Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 32.

A maior incidência desses compostos em matrizes de sedimento ocorreu na primeira e segunda coleta, semelhante ao verificado para os hormônios. As substâncias AS, IBU, NPX, CET e DCF, não foram detectadas em nenhum dos pontos amostrais e em nenhuma das coletas de campo. De modo contrário, os anti-inflamatórios FNP, AAS e PCT foram os de maior recorrência. Para a coleta 1, as concentrações mais elevadas de FNP ocorreram no ponto 6. Esse analito apresentou valores mensuráveis até o ponto 8, sendo possível perceber que a concentração no ponto 7 diminuiu, voltando a elevar-se no ponto seguinte (8). Tal fato pode indicar que a contaminação no ponto 8 não ocorre apenas em função do aporte verificado no ponto 6. Para a AAS, de maneira similar, observou-se a sua presença do ponto 4 ao 10. A maior concentração ocorreu no ponto 10 e não no ponto 6, o que demonstra que a contaminação percebida na região fora da área urbana não é devida somente ao aporte de efluentes no perímetro urbano.

Em comparação com os resultados obtidos para a água, percebe-se uma diminuição expressiva das concentrações desses micropoluentes no sedimento, sendo que em alguns casos não foi possível quantificá-los. Ferreira *et al.* (2011) também demonstram uma diferença significativa na concentração de anti-inflamatórios na água e no sedimento, atribuindo o motivo dessa discrepância à maior interação desses compostos com a água. Os pesquisadores analisaram a água e o sedimento de um rio no norte da Espanha.

O fato da contaminação do sedimento por anti-inflamatórios ter início em pontos localizados no perímetro urbano, indica que o aporte desses poluentes ocorre de maneira mais expressiva nessa região. Contudo, não é possível identificar qual local possui maior contribuição desse contaminante. Resultados semelhantes foram encontrados por Shanmugam *et al.* (2013), em análises realizadas em diversos locais de dois rios de Tamilnado, na Índia. Os autores concluíram que o principal responsável pela contaminação da água e do sedimento, por anti-inflamatórios, foi o aporte de água residuária de ETE, bem como o lançamento de esgoto doméstico não tratado.

TABELA 32. CONCENTRAÇÃO ANTI-INFLAMATÓRIOS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO

	FNP	AS	AAS	IBU	PCT	NPX	CET	DCF
Coleta 1								
P1	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LQ	<LD	0,0430	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	2,0121	<LD	0,0493	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ
P6	2,9453	<LD	0,1009	<LD	0,0038	<LD	<LD	<LD
P7	0,4961	<LD	0,0575	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ
P8	1,8720	<LD	0,0542	<LD	0,0042	<LD	<LD	<LD
P9	<LQ	<LD	0,0737	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
P10	<LQ	<LD	0,1225	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 2								
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
P3	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ
P4	0,4044	<LD	<LD	<LD	0,0030	<LQ	<LD	<LQ
P5	2,5614	<LD	<LD	<LD	0,0025	<LD	<LD	<LD
P6	5,2068	<LD	0,1335	<LD	0,0102	<LD	<LD	<LQ
P7	0,5904	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
P9	0,3978	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	0,4194	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 3								
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	1,0666	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	0,7599	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	0,4010	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 4								
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: LD (Limite de detecção)

LQ (Limite de quantificação)

5.5.5 β -bloqueadores

Assim como nas análises feitas para a coluna d'água, os micropoluentes da classe dos β -bloqueadores avaliados no sedimento foram: nadolol (NDL), propanolol (PRL) e metaprolol (MPL). Para a realização das análises dessas substâncias foi utilizado cromatografia gasosa acoplada com espectrofotometria de massas. Os resultados estão na Tabela 33.

Os β -bloqueadores foram identificados em vários pontos amostrais, porém, foram quantificados em poucos pontos nas coletas 2 e 3. Os únicos compostos aferidos foram o NDL e PRL. A pouca presença em sedimento pode ser devida a elevada solubilidade desses micropoluentes em água, causada pelo baixo Kow. Na segunda coleta o PRL foi quantificado nos pontos 4, 7 e 8, com concentrações similares. O NDL foi mensurado apenas na coleta 3, especificamente nos pontos 7 e 8. Os pontos em que essas substâncias foram identificadas estão todos a jusante do perímetro urbano, o que pode indicar que a principal fonte de contaminação está localizada dentro da área urbana. Borrelly *et al.* (2012) concluíram, em seu trabalho, que uma das principais fontes da contaminação por β -bloqueadores era a ETE, já que a taxa média de remoção desses compostos é considerada insatisfatória, cerca de 48% a 55% para o MPL e PRL, respectivamente.

As concentrações para a área sedimentar foram menos expressivas que as obtidas nas análises em água, revelando maior interação dos β -bloqueadores com a coluna d'água. Ramil *et al.* (2010) encontraram resultados parecidos ao analisaram a água e o sedimento de um rio da Alemanha. Os autores concluíram que os compostos pertencentes ao grupo dos β -bloqueadores têm pouca interação com sedimento. Verificaram também, ao avaliarem a capacidade de adsorção e dessorção desses contaminantes no sedimento, resultados de adsorção entre 3 e 12%.

TABELA 33. CONCENTRAÇÃO B-BLOQUEADORES ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO

	NDL	PRL	MPL
Coleta 1			
P1	<LQ	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LQ
P7	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LQ	<LD
Coleta 2			
P1	<LD	<LD	<LQ
P2	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	0,0374	<LD
P5	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LQ
P7	<LD	0,0546	<LD
P8	<LD	0,0509	<LD
P9	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD
Coleta 3			
P2	<LQ	<LD	<LQ
P3	<LQ	<LD	<LQ
P4	<LQ	<LD	<LQ
P5	<LQ	<LD	<LQ
P6	<LD	<LD	<LQ
P7	0,0390	<LD	<LQ
P8	0,0556	<LD	<LQ
P9	<LQ	<LD	<LQ
P10	<LQ	<LD	<LQ
Coleta 4			
P1	<LQ	<LD	<LQ
P2	<LQ	<LD	<LQ
P3	<LD	<LD	<LQ
P4	<LD	<LD	<LQ
P5	<LD	<LD	<LQ
P6	<LD	<LD	<LQ
P7	<LD	<LD	<LQ
P8	<LQ	<LD	<LQ
P9	<LD	<LD	<LQ
P10	<LD	<LD	<LQ

Nota: LD (Limite de detecção)

LQ (Limite de quantificação)

5.5.6 Produtos de cuidado pessoal

Os analitos associados a produtos de cuidado pessoal analisados em sedimento foram os mesmos estudados em água. São eles o metil, etil, propil e butil parabenos e o triclosan. As análises desses compostos foram realizadas em cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massas. As concentrações encontradas desses produtos estão dispostas na Tabela 34.

Os produtos de cuidado pessoal apresentaram baixa concentração nas amostras de sedimento, principalmente os parabenos. Esses compostos foram quantificados apenas nas coletas 1 e 2, sendo que os únicos identificados em todas as análises foram o TRC e BUTP. Contudo, essas substâncias, como comentado, não foram aferidas na terceira e quarta coleta. A elevada solubilidade dessas substâncias em água pode ter influenciado nos resultados. O TRC possui solubilidade menor do que os parabenos, o que possibilita que ele seja encontrado com mais facilidade.

Tal micropoluentes (TRC) foi quantificado entre os pontos 4 e 10 da coleta 1. A maior concentração ocorreu no ponto 6, porém percebeu-se uma diminuição da sua concentração nos pontos 7, 8 e 9, voltando a se elevar no décimo ponto. Os resultados demonstram que o aporte desse contaminante ocorre, sobretudo, no perímetro urbano, permanecendo no rio até locais distantes. Também é possível associar a elevação da concentração de TRC no ponto 10 com a presença das duas indústrias instaladas a montante desse ponto.

A quantificação do BUTP, nas coletas 1 e 2, apresentaram concentrações menores às obtidas para o TRC, para a mesma coleta. Contudo, o fato desse poluente ter sido detectado já no ponto 2 da primeira coleta indica que o aporte desse poluente no rio ocorre, inicialmente, na área rural. Com os resultados obtidos das análises realizadas na coluna d'água, foi possível quantificar com maior frequência as substâncias METP, ETIP e PROP. Em contrapartida, para o sedimento foi possível quantificar com maior frequência a substância BUTP. Tal fato pode ter ocorrido devido ao tamanho da cadeia carbônica do grupo substituinte, que aumenta a interação do composto com o sedimento. Isso explica a maior ocorrência do contaminante BUTP no sedimento, enquanto as substâncias METP, ETIP e PROP foram encontradas com maior frequência na água.

TABELA 34. CONCENTRAÇÃO PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO

	TRC	METP	ETIP	PROP	BUTP	BZP
Coleta 1						
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
P2	<LD	<LD	<LQ	<LD	0,0054	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
P4	0,0081	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
P5	0,0328	<LD	<LQ	<LD	0,0022	<LD
P6	0,0616	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD
P7	0,0074	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
P8	0,0166	<LD	<LQ	<LD	0,0019	<LQ
P9	0,0049	<LD	<LQ	<LD	0,0034	<LD
P10	0,0249	<LD	<LQ	<LD	0,0058	<LD
Coleta 2						
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ
P3	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD
P4	0,0089	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD
P5	0,0163	<LD	<LD	<LD	0,0036	<LD
P6	0,0809	<LD	<LQ	<LD	0,0021	<LQ
P7	0,0063	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
P8	0,0058	<LD	<LQ	<LQ	0,0041	<LD
P9	<LD	<LD	<LQ	<LD	0,0025	<LD
P10	0,0042	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD
Coleta 3						
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 4						
P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

A razão para alguns produtos de cuidado pessoal terem sido encontrados em pontos distantes do perímetro urbano pode ser a elevada persistência e interação deles com o sedimento. Blair *et al.* (2013), ao analisaram a água e o sedimento no lago Michigan (EUA), verificaram concentrações, no sedimento, de produtos de cuidado pessoal em distâncias de até 3,2km do ponto da contaminação. Os autores concluíram que esses resultados somente foram possíveis devido a persistência dessas substâncias no meio ambiente. Ebele *et al.* (2017) realizaram levantamento bibliográfico em trabalhos feitos em várias partes do mundo. Os autores relataram forte correlação da presença de substâncias associadas a produtos de cuidados pessoal com o lançamento de água residuária de ETE. Fato este que pode fortalecer a hipótese, do presente trabalho, de que a contaminação por produtos de cuidado pessoal tem como principal origem o aporte de esgoto da ETE.

5.5.7 Cafeína

A cafeína é um contaminante que não apresenta riscos para a vida aquática, mas pode ser associada à poluição por esgoto doméstico, razão pela qual são realizadas suas análises (MARONEZE *et al.*, 2014; LINDEN *et al.*, 2015; DVORY *et al.*, 2018). Assim como na água, a cafeína também foi quantificada em sedimento, com a finalidade de ser utilizada como indicado de contaminação ambiental por efluente doméstico (Tabela 35).

TABELA 35. CONCENTRAÇÃO CAFEÍNA ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM SEDIMENTO

	CAF	CAF	CAF	CAF
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4
P1	<LD	<LD	<LD	<LD
P2	<LD	<LD	<LD	<LD
P3	<LD	<LQ	<LD	<LD
P4	<LD	<LD	<LD	<LD
P5	0,0104	0,0049	0,0011	<LD
P6	0,0090	0,0088	0,0012	0,0024
P7	<LD	<LD	<LD	<LD
P8	<LD	<LD	<LD	<LQ
P9	<LD	<LD	<LD	<LD
P10	<LD	<LD	<LD	<LD

A identificação dessa substância em sedimento ocorreu em um menor número de pontos do que nas análises realizadas na água. Contudo, em termos de concentração, os valores foram semelhantes. Tais resultados podem estar associados ao baixo valor do Kow para a

cafeína, o que indica elevada solubilidade em água. Podem ser devido também ao tempo de meia vida (menos de 20 horas) desse composto.

A cafeína foi quantificada apenas dentro do perímetro urbano, com destaque ao ponto 5, que pode indicar lançamento de esgoto clandestino. O fato dela ter sido identificada no ponto 6 já era esperado, dada a presença da ETE a montante desse local. Observa-se também pouca diferença da contaminação nos pontos 5 e 6, evidenciando que a estação de tratamento pode não ser a principal fonte de cafeína para o rio. Esses resultados concordam com os encontrados por Ide (2014), que constatou, em uma ETE no município de Curitiba, a remoção dessa substância na faixa de 87% a 100%.

6. CONCLUSÕES

As técnicas utilizadas na extração dos compostos tanto em sedimento quanto em água apresentaram resultados dentro do esperado. A metodologia de extração dos compostos em água apresentou uma eficiência que variou entre 24,75% para o composto NDL e 85,5% para o DDT, resultando em uma média de 64,35%. Já para a extração no sedimento a eficiência permaneceu entre 17,4% para o NDL e 98,5% para o ETP, com uma média de 68,32%. As análises de precisão realizadas para validar a metodologia utilizada na análise cromatográfica também se mostraram adequadas, com uma variação em análise intra-dia de 0,93 a 5,58% para os compostos DCF e PRG respectivamente, com uma média de 2,3% na leitura dos compostos. Já para as análises inter-dia os valores variaram de 2,43% para o BZP e 7,68% para a PRG, sendo a média igual a 4,26%.

Os resultados encontrados nessa pesquisa revelam que o rio Pirai, localizado no estado do Paraná, é influenciado por ações antrópicas no seu entorno, abrangindo atividades realizadas tanto em áreas rurais como urbanas. O ponto amostral mais afetado foi o 6, indicando que a região com maior contribuição de carga poluidora ao rio é o perímetro urbano, onde está localizado. A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da cidade de Pirai do Sul, especificamente, mostra-se como principal responsável, já que faz o lançamento de esgoto de efluentes domésticos nesse corpo hídrico. Contudo, foi verificado também o aporte de micropoluentes provenientes de locais próximos a indústrias e em zonas rurais, provavelmente em razão de atividades agropecuárias da região.

As análises realizadas no sedimento também indicaram uma forte relação do perímetro urbano com a contaminação ambiental por micro-poluentes. Nas análises de cafeína, foram quantificados valores tanto no perímetro urbano quanto em pontos a jusante do local de lançamento de resíduos industriais, o que pode indicar um lançamento contínuo, já que a cafeína é um composto com tempo de meia vida curto. Os sedimentos também apresentaram contaminação por antibióticos em pontos a montante do perímetro urbano, sendo possível atribuir essas contaminações com as atividades realizadas no perímetro rural. Porém outros compostos como hormônios, anti-inflamatórios e β -bloqueadores foram quantificados apenas em pontos localizados dentro e a jusante do perímetro urbano, indicando que a contaminação por esses compostos tem seu principal aporte no perímetro urbano. Já os as substâncias associadas a produtos de cuidado pessoal (PCPs), apresentaram contaminação contínua, do ponto 3 até o ponto 10.

Analisando os resultados de quociente de risco total (QRt) pode-se confirmar o fato do ponto de coleta 6 ser o mais afetado, em comparação aos demais locais avaliados. Observou-se, ainda, uma relação entre a elevação do QRt no ponto 6 com o lançamento de esgoto da ETE, já que no ponto 5, situado a cerca de 200 metros do ponto 6, o QRt foi menor. No perímetro urbano também foi percebido elevado QRt nos pontos 4 e 5, com contaminação oriunda, possivelmente, do lançamento irregular de efluentes, isto é, não tratado. Os resultados de QR, no geral, são similares aos encontrados em outros estudos no Brasil. Destaca-se, na literatura, que os locais mais afetados pela contaminação de micropoluentes são pontos a jusante de ETEs. Tal fato pode indicar, como no presente trabalho, uma deficiência no tratamento do esgoto coletados.

Detectou-se também, nessa pesquisa, concentrações elevadas de fármacos e cafeína em pontos que antecedem a ETE, sugerindo, novamente, a ocorrência de lançamento clandestino de efluente doméstico. Os pontos amostrais 1 e 2, situados dentro de uma área de conservação e no início da zona rural, respectivamente, não apresentaram QR significativo em nenhuma das coletas realizadas. Esses resultados estão relacionados, certamente, a localização dos pontos, visto que recebem pouca ou nenhuma interferência antrópica. Em contrapartida, o ponto 3, integralmente inserido no perímetro rural, apresentou elevadas concentrações de fármacos, antibióticos, β -bloqueadores e produtos de cuidado pessoal. O QR para esse ponto resultou, em algumas coletas, em valores superiores ao calculado para os pontos 4 e 5, que estão situados na zona urbana.

Os pontos 7, 8, 9 e 10, localizados na zona rural e a jusante do perímetro urbano, apresentaram QRt alto para ao menos um dos organismos estudados, em 3 das 4 coletas realizadas. Na primeira e terceira coleta observou-se uma elevação do QRt nos pontos 8, 9 e 10, em comparação com o ponto anterior, indicando que ao menos uma parcela da contaminação nesses pontos (8, 9 e 10) ocorreu após a saída do rio do perímetro urbano. O aumento acentuado do QR nesses pontos de coleta aliado à presença de cafeína em análises de água nesses locais, evidenciou a possibilidade da presença de esgoto doméstico. Nesses pontos amostrais não há grande concentração de habitações que possa justificar a ocorrência de efluentes domésticos. No entanto, pode-se relacionar tais resultados com a geração de esgoto pelos funcionários de indústrias, alocadas próximo aos locais de coleta.

De modo geral, o QRt se mostrou uma importante ferramenta para mensurar o potencial poluidor de determinadas ramos da economia, podendo ser utilizado na prevenção de possíveis impactos causados por ações entrópicas. Para os resultados encontrados nessa pesquisa, os maiores QRt para os organismos estudados (peixes, *Daphnia* e algas verdes) estão em pontos

localizados dentro da área urbana. Porém, para que se possa afirmar com segurança que o perímetro urbano é a região que mais contribui para a elevação do risco ambiental no rio Pirai, são necessários mais estudos envolvendo um maior número de compostos, em especial os de utilização frequentes no perímetro rural, como agroquímicos e antibióticos.

REFERÊNCIAS

- ALDER, A. C.; SCHAFFNER, C.; MAJEWSKY, M.; KLASMEIER, J.; FENNER, K. Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. **Water Research**, v. 44, n. 3, p. 936–948, 2010.
- ALEGRA. **Relatório de sustentabilidades**. 2018. Disponível em: <http://www.alegrafoods.com.br/relatorio-de-sustentabilidade/>. Acessado em 20 de julho de 2019
- AMELSVOORT, L. G. P. M.; SLANGEN, J. J. M.; TSAI, S. P.; JONG, G.; KANT, IJ. Cancer mortality in workers exposed to dieldrin and aldrin: Over 50 years of follow up. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 82, n. 2, p. 217–225, 2009.
- AMORIM, J. C. **Desenvolvimento e validação de método por clae-em/em para análise simultânea de topiramato, fenitoína e fenobarbital em fluido oral e plasma**. 2014. 133 f. Dissertação (mestrado em farmácia) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Principais indicadores do setor de fertilizantes**, 2017.
- ANKLEY, G. T.; BENCIC, D. C.; BREEN, M. S.; *et al.* Endocrine disrupting chemicals in fish : Developing exposure indicators and predictive models of effects based on mechanism of action. **Aquat Toxicol** , v. 92, p. 168–178, 2009.
- APHA, 2005. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation Washington DC, USA.
- ARKOOSH, M. R.; CASILLAS, E.; CLEMONS, E.; *et al.* Effects of pollution on fish disease: potential impacts on salmonid populations. **Journal of Aquatic Animal Health**, v. 10, n. Snieszko 1973, p. 182–190, 1998.
- ATSDR. Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. **US Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. September, p. 497, 2002a.
- ATSDR. Public Health Statement: Aldrin and Dieldrin. **US Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, p. 1–7, 2002b.
- AWAD, Y. M.; KIM, K. R.; KIM, S. C.; *et al.* Monitoring antibiotic residues and corresponding antibiotic resistance genes in an agroecosystem. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.
- AWAD, Y. M.; SAMY, S. K. Veterinary antibiotics contamination in water , sediment , and soil near a swine manure composting facility. **Environ Earth Sci**, p. 1433–1440, 2014.
- BACCARIN, J. G. **Sistema de produção agropecuário brasileiro : características e evolução recente**. São Paulo, Cultura acadêmica, 2011.
- BÁCSI, I.; B-BÉRES, V.; KÓKAI, Z.; *et al.* Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on cyanobacteria and algae in laboratory strains and in natural algal assemblages. **Environmental Pollution**, v. 212, p. 508–518, 2016.
- BAETA-CORRAL, R.; JOHANSSON, B.; GIMÉNEZ-LLORT, L. Long-term treatment with low-dose caffeine worsens BPSD-Like profile in 3xTg-AD mice model of Alzheimer'S disease and affects mice with normal aging. **Frontiers in Pharmacology**, v. 9, n. FEB, p. 1–17, 2018.

- BAIRD, D. D.; WICOX, A. J.; HERBST, A. L. Self-reported allergy, infection, and autoimmune diseases among men and women exposed in utero to diethylstilbestrol. **Journal of Clinical Epidemiology**, v. 49, n. 2, p. 263–266, 1996.
- BALSAN, R. Impactos decorrentes da modernização da agricultura Brasileira. Campo - Território : **Revista De Geografia Agrária**, v. 1, n. 2, p. 123–151, 2006.
- BANSAL, R. Cancer and the environment. **IEEE Microwave Magazine**, v. 10, n. 7, 2009.
- BENGTSSON, T. **Perspectives on Mortality Forecasting**. Göteborg, 2006.
- BESTER, K. Triclosan in a Sewage Treatment Process – Balances and Monitoring Data. **Water Research** 37, v. 37, p. 3891–3896, 2017.
- BEVER, C. S.; RAND, A. A.; NORDING, M.; *et al.* Effects of triclosan in breast milk on the infant fecal microbiome. **Chemosphere**, v. 203, p. 467–473, 2018..
- BICKHAM, J. W. Effects of chemical contaminants on genetic diversity in natural populations : implications for biomonitoring and ecotoxicology. **Mutation Research** v. 463 n. 1 p. 33-51, 2000.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.
- BISWAS, S. K.; RAHMAN, S.; KOBIR, S. M. A.; FERDOUS, T.; BANU, N. A. A review on impact of agrochemicals on human health and environment : bangladesh perspective. **Plant Environment Development**, v. 3, n. 2, p. 31–35, 2014.
- BLAIR, B. D.; CRAGO, J. P.; HEDMAN, C. J.; KLAPER, R. D. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 2116–2123, 2013.
- BOECKEL, T. P. VAN; GANDRA, S.; ASHOK, A.; *et al.* Global antibiotic consumption 2000 to 2010 : an analysis of national pharmaceutical sales data. **The Lancet**, v. 14, n. August 2014, 2014.
- BONAN, C.; TEIXEIRA, L. A.; NAKANO, A. R. Absorção e metabolização dos hormônios sexuais e sua transformação em tecnologias contraceptivas: percursos do pensamento médico no Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 1, p. 107–116, 2017.
- BORRELY, S. I.; CAMINADA, S. M. L.; PONEZI, A. N.; DOS SANTOS, D. R.; SILVA, V. H. O. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: Ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **Mundo da Saúde**, v. 36, n. 4, p. 556–563, 2012.
- BOSI, P.; MERIALDI, G.; SCANDURRA, S.; *et al.* Feed supplemented with 3 different antibiotics improved food intake and decreased the activation of the humoral immune response in healthy weaned pigs but had differing effects on intestinal microbiota. **Journal of Animal Science**, v. 89, n. 12, p. 4043–4053, 2011.
- BOXALL, A. B. A. The environmental side effects. **European molecular biology organization**, v. 5, n. 12, p. 1110-1116, 2004.
- BRASIL. Agencia nacional de vigilancia sanitária (ANVISA). **Resolução nº 899**, de 29 de maio de 2003.
- BRASIL. Agencia nacional de vigilancia sanitária (ANVISA). **Resolução da diretoria colegiada - rdc nº 166**, de 24 de julho de 2017.
- BRASIL. Centro de estudos avançados em economia aplicada (CEPEA). **Relatório pibagro**. 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357** de março de 2005.

BRASIL. **Lei Nº 6.198, de 26 de Dezembro De 1974**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 227, 27 de dezembro de 1974. Seção 1, p. 1.

BRASIL. **LEI Nº 9.433, DE 8 DE JANEIRO DE 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos. Diário Oficial da União, Brasília, 9 de janeiro de 1997.

BRASIL. Ministério das cidades. Agência nacional das águas (ANA). **Relatório de esgotamento sanitário municipal**. 2017.

BRASIL. Ministério das cidades. Agência nacional das águas (ANA). **Relatório de esgotamento sanitário municipal**. 2017.

BRASIL. Ministério do Meio ambiente. Agência nacional das águas (ANA). **Diagnóstico dos sistemas de esgotos sanitários nas sedes municipais localizadas na bacia hidrográfica do rio paranapanema** 2019.

BRASIL. Ministério da saúde. **Hipertensão arterial sistêmica**. 2006.

BRASIL. Ministério da saúde. **Estratégias para o cuidado da pessoa com doença crônica**. 2014.

BRASIL. **Resolução da diretoria colegiada - RDC Nº 166**, de 24 de julho de 2017. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acesso em 17 ago. 2018

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, n. 11, p. 1518–1532, 2011.

BREHM, F. D. A. **Contaminantes emergentes em um país emergente : estudo de caso no Rio Barigui**. 2017. 142 f. Dissertação (mestrado em ciências ambientais) - Setor de Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

BREHM, F. DE A.; FILIPPE, T. C.; ANTONELLI, J.; *et al.* Utilização de nutrientes e parâmetros físicos e químicos para avaliar a qualidade da água durante monitoramento de 24 h no rio barigui. **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, p. 1–8, 2017.

BROX, S.; SEIWERT, B.; HAASE, N.; KÜSTER, E.; REEMTSMA, T. Metabolism of clofibric acid in zebrafish embryos (*Danio rerio*) as determined by liquid chromatography-high resolution-mass spectrometry. *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology*, v. 185–186, p. 20–28, 2016.

BRUTON, T.; ALBOLOUSHI, A.; GARZA, B. DE; KIM, B.; HALDEN, R. U. Fate of Caffeine in the Environment and Ecotoxicological Considerations. **Ecological and Human Health Considerations** 2010.

BURCH, D. G. S. Pharmacokinetics, minimal inhibitory concentrations and efficacy model relationships for some gut infections in pigs. **Pig Journal**, v. 52, p. 48–61, 2003.

BUSER, H. R.; MÜLLER, M. D.; THEOBALD, N. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss Lakes and in the North Sea. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 1, p. 188–192, 1998.

- CAMACHO-MUÑOZ, D.; MARTÍN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Concentration evolution of pharmaceutically active compounds in raw urban and industrial wastewater. **Chemosphere**, v. 111, p. 70–79, 2014.
- CANESI, L.; LORUSSO, L. C.; CIACCI, C.; *et al.* Effects of blood lipid lowering pharmaceuticals (bezafibrate and gemfibrozil) on immune and digestive gland functions of the bivalve mollusc , *Mytilus galloprovincialis*. **Chemosphere**, v. 69, p. 994–1002, 2007.
- CAPUTO, A. C.; MELO, H. PEREIRA DE. A Industrialização Brasileira nos Anos de 1950 : Uma Análise da Instrução 113 da SUMOC. **Est. Econ.**, v. 39, n. 3, p. 513–538, 2009.
- CAREY, D. E.; MCNAMARA, P. J. The impact of triclosan on the spread of antibiotic resistance in the environment. **Frontiers in Microbiology**, v. 5, n. 780, p. 1–11, 2015.
- CARMONA, E.; ANDREU, V.; PICÓ, Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 484, n. 1, p. 53–63, 2014.
- CARNEIRO, F. F. (ORG. . Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. **Associação Brasileira de Saúde Coletiva – ABRASCO**, 2015.
- CASTO, K. V.; PRASAD, S. Recommendations for the study of women in hormones and competition research. **Hormones and Behavior**, v. 92, p. 190–194, 2017.
- CASTRO, M. DE; ELIAS, L. L. K. Insuficiência adrenal crônica e aguda. **Urgências e emergências endócrinas, metabólicas e nutricionais**, v. 36, n. 2–4, p. 375–379, 2003.
- CASTROLANDA. **Relatório anual 2018**. Disponível em: <https://www.castrolanda.coop.br/relatorio-anual>. Acessado em 20 de julho de 2019.
- CHAN, K.; JENSEN, N.; BRIEN, P. J. O. Structure – activity relationships for thiol reactivity and rat or human hepatocyte toxicity induced by substituted p -benzoquinone compounds. **Journal of applied toxicology : JAT**, v. 28, n. October 2007, p. 608–620, 2008.
- CHAHINIAN, N.; BANCON-MONTIGNY, C.; CARO, A.; *et al.* Estuarine , Coastal and Shelf Science The role of river sediments in contamination storage downstream of a waste water treatment plant in low fl ow conditions : Organotins , faecal indicator bacteria and nutrients. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 114, p. 70–81, 2012..
- CHALEW, T. E. A.; HALDEN, R. U. Environmental exposure of aquatic and terrestrial biota to triclosan and triclocarban. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 45, n. 1, p. 4–13, 2009.
- CHANG, Q.; WANG, W.; REGEV-YOCHAY, G.; LIPSITCH, M.; HANAGE, W. P. Antibiotics in agriculture and the risk to human health: How worried should we be? **Evolutionary Applications**, v. 8, n. 3, p. 240–247, 2015.
- CHAPMAN, D. Water Quality Assessments - **A Guide to Use of Biota , Sediments and Water in Environmental Monitoring** - Second Edition Edited by. 2o ed. Londres, 1996.
- CHATTOPADHYAY, S.; CHATTOPADHYAY, D. Remediation of DDT and Its Metabolites in Contaminated Sediment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 4, p. 248–264, 2015.
- CHEN, H.; GAO, B.; LI, H.; MA, L. Q. Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 126, n. 1–2, p. 29–36, 2011.

CHEN, Z. F.; YING, G. G.; LIU, Y. S.; *et al.* Triclosan as a surrogate for household biocides: An investigation into biocides in aquatic environments of a highly urbanized region. **Water Research**, v. 58, p. 269–279, 2014.

CHENG, W.; LI, J.; WU, Y.; *et al.* Behavior of antibiotics and antibiotic resistance genes in eco-agricultural system: A case study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 18–25, 2016.

CHROMACADEMY. Theory and Instrumentation of GC Sample Introduction. **Crawford Scientific**, p. 1–39, 2012.

CLAESSENS, M.; VANHAECKE, L.; WILLE, K.; JANSSEN, C. R. Emerging contaminants in Belgian marine waters: Single toxicant and mixture risks of pharmaceuticals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, n. 1–2, p. 41–50, 2013.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 185–194, 2003.

COLBORN, T.; VOM SAAL, F. S.; SOTO, A. M. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. **Environmental Health Perspectives**, v. 101, n. 5, p. 378–384, 1993.

COLLIER, C. T.; SMIRICKY-TJARDES, M. R.; ALBIN, D. M.; *et al.* Molecular ecological analysis of porcine ileal microbiota responses to antimicrobial growth promoters. **Journal of Animal Science**, v. 81, n. 12, p. 3035–3045, 2003.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. São Paulo, 2006.

COOGAN, M. A.; EDZIYIE, R. E.; LA POINT, T. W.; VENABLES, B. J. Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream. **Chemosphere**, v. 67, n. 10, p. 1911–1918, 2007.

CORNELIS, M. C.; KACPROWSKI, T.; MENNI, C.; *et al.* Genome-wide association study of caffeine metabolites provides new insights to caffeine metabolism and dietary caffeine-consumption behavior Swiss Kidney Project on Genes in Hypertension (SKIPOGH) team 24 , Murielle. **Human Molecular Genetics**, v. 25, n. 24, p. 5472–5482, 2016.

COUNIHAN, T. D.; WAITE, I. R.; NILSEN, E. B.; *et al.* A survey of benthic sediment contaminants in reaches of the Columbia River Estuary based on channel sedimentation characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 484, n. 1, p. 331–343, 2014.

COX, C. G. Lyphosate (R Oundup). **Journal of pesticide reform**, v. 18, n. 3, p. 3–16, 1998.

CROFTON, K. M.; PAUL, K. B.; DEVITO, M. J.; HEDGE, J. M. Short-term in vivo exposure to the water contaminant triclosan: Evidence for disruption of thyroxine. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 24, n. 2, p. 194–197, 2007.

D'AMATO, C.; TORRES, JOÃO P M; MALM, O. DDT (Dicloro difenil tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental - Uma revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 6 A, p. 995–1002, 2002.

DANN, A. B.; HONTELA, A. Triclosan: Environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. **Journal of Applied Toxicology**, v. 31, n. 4, p. 285–311, 2011.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 6, p. 907–938, 1999.

DENMARK, M. **Of environment and food of. Survey of triclosan in cosmetic products.** 2016.

DIAS, M.; MONTEIRO, M. S.; MENEZES, M. F. Antibióticos e resistência bacteriana , velhas questões , novos desafios. **Clínica, investigação e inovação**, 2010.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. **Banco Nacional de Desenvolvimento economico e social - BNDS**, v. 1, n. 24, p. 97–138, 2006.

DIBNER, J. J.; RICHARDS, J. D. Antibiotic growth promoters in agriculture: history and mode of action. **Poultry science**, v. 84, n. 4, p. 634–643, 2005.

DOROTA, B.; GROMADZI, J.; WOJCIECH, W. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment International journal** , v. 67, p. 27–42, 2014.

DOUGLAS, S. L.; SZYSZKA, O.; STODDART, K.; EDWARDS, S. A; KYRIAZAKIS, I. Animal and management factors influencing grower and finisher pig performance and efficiency in European systems: a meta-analysis. **Animal : an international journal of animal bioscience**, n. 2015, p. 1–11, 2015.

DOWHAN, W.; BOGDANO, M.; MILEYKOVSKAYA, E. Functional Roles of Lipids in Membranes. **Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes**, v. 5, p. 1–40, 2008.

DVORY, N. Z.; LIVSHITZ, Y.; KUZNETSOV, M.; *et al.* Caffeine vs. carbamazepine as indicators of wastewater pollution in a karst aquifer. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 22, n. 12, p. 6371–6381, 2018.

EBELE, A. J.; ABOU-ELWAFAB ABDALLAH, M.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2017.

EFSA - European Food Safety Authority. **Safety of caffeine**. 2015. Disponível em: <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4102>. Acessado em 25 de janeiro de 2019.

EL-SAYED, M. G.; EL-SAYED, M. T.; ABD EL S ELAZAB; *et al.* Effects of some beta-adrenergic blockers on male fertility parameters in rats. **Dtsch Tierarztl Wochenschr**. v. 105, n. 1, p. 2–10, 1998.

ELIZALDE-VELÁZQUEZ, A.; GÓMEZ-OLIVÁN, L. M.; GALAR-MARTÍNEZ, M.; *et al.* Amoxicillin in the Aquatic Environment, Its Fate and Environmental Risk. **Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species 1**, p. 247–267, 2016.

EMA, M.; HARAZONO, A. Adverse effects of dibutyltin dichloride on initiation and maintenance of rat pregnancy. **Reproductive Toxicology**, v. 14, n. 5, p. 451–456, 2000.

EPA - Environmental Protection Agency. **Guidelines for ecological risk assessment**. 1998. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/20141/documents/eco_risk_assessment1998.pdf. Aesado em 20 de Dezembro de 2017.

Esri - Environmental Systems Research Institute. Disponível em: <<https://www.esri.com/arcgis-blog/products/3d-gis/3d-gis/seis-dicas-para-voce-comecar-com-o-arcgis-pro/>>. Acesso em: 27 setembro de 2019.

ESTEVES, F. D. A. **Fundamentos de Limnologia**. 1988.

EUROPEAN COMISSION. **Technical guidance document on risk assessment**. 2003.

- FAIR, P. A.; LEE, H. B.; ADAMS, J.; *et al.* Occurrence of triclosan in plasma of wild Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) and in their environment. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 8–9, p. 2248–2254, 2009.
- FARIA, R. H. S. DE; MORAIS, M.; SORANNA, M. R. G. DE S.; SALLUM, W. B. **Manual de Criação de Peixes em Viveiros**. 1o ed. Brasília, 2013.
- FASOLO, P. J.; CARVALHO, A. P.; POTTER, R. O.; *et al.* **Caracterização dos Solos do Município de Castro, PR**. EMBRAPA, 2002.
- FATOKI, O. S.; OPEOLU, B. O.; GENTHE, B.; OLATUNJI, O. S. Multi-residue method for the determination of selected veterinary pharmaceutical residues in surface water around Livestock Agricultural farms. **Heliyon**, v. 4, n. 12, p. e01066, 2018.
- FDA – Food And Drug Administration. **Parabens in Cosmetics**. 2018, Disponível em <https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetic-ingredients/parabens-cosmetics>. Acessado em: 20 de abril de 2018
- FERREIRA, B.; JELIC, A.; LÓPEZ-SERNA, R.; *et al.* Chemosphere Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water , suspended solids and sediments of the Ebro river basin , Spain. **Chemosphere**, v. 85, n. 8, p. 1331–1339, 2011.
- FILIPPE, T. C.; BREHM, F. D. A.; MIZUKAWA, A.; AZEVEDO, J. C. R. DE; FERNANDES, C. V. S. Ocorrência de hormônios sexuais em rios da região metropolitana de curitiba (pr) - Brasil. **XXII SBRH**, p. 1–7, 2017.
- FILIZOLA JR, N. P. (1999). **O fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia brasileira**. Brasília, DF. ANEEL, 63pp.
- FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River bar; a study in the significance of grain size parameters. **Journal, of sedimentary detrology**, v. 2, n. 1, p. 3–26, 1957.
- FRIES, H. C. C.; SOUZA, L. P.; FACCIN, J. E. G.; *et al.* Induction and synchronization of ovulation in sows using a Gonadotropin-releasing Hormone Analog (Lecirelin). **Anim. Reprod**, v. 55, n. 51, p. 362–366, 2010.
- FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F.; MONNICH, C.; BESSA, M. Inputs of domestic and industrial sewage in upper Iguassu, Brazil identified by emerging compounds. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 215, n. 1–4, p. 251–259, 2011.
- FUCHS, C. Response to ‘ Septic shock , Warburg effect , quorum sensing , and adrenergic blockers ’ Clinically significant reductions in morphine consumption need to take account of baseline risk: presentation of a novel meta-analysis methodology. **British Journal of Anaesthesia**, v. 120, n. 2, p. 413–414, 2018.
- FURLONG, J. EC Approach to environmental risk assessment of new sabstances. **The Science of the total environment**, v. 171 n. 1-3, p. 275-279.
- GALLI, A. J. B.; MONEZUMA, M. C. **Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura**, 2005.
- GARCIA, E. G.; FILHO, J. P. A. **Aspectos de prevenção e controle de acidentes no trabalho com agrotóxicos**. São Paulo, 2005.
- GARCIA-RODRIGUEZ, A.; FONTAS, C.; MATAMOROS, V.; *et al.* Development of a polymer inclusion membrane-based passive sampler for monitoring of sulfamethoxazole in natural waters. Minimizing the effect of the flow pattern of the aquatic system. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 175–180, 2016.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography – atmospheric pressure chemical ionization – mass spectrometry (LC – APCI – MS). **Environment International**, v. 28, p. 521–528, 2002.

GAVIOLI, D. F.; DE OLIVEIRA, E. R.; DA SILVA, A. A.; *et al.* Efeito de promotores de crescimento para suínos sobre o desempenho zootécnico, a qualidade intestinal e a eficiência da biodigestão dos dejetos. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 6 SUPPL. 2, p. 3983–3998, 2013.

GAYNOR, J. S.; MUIR, W. W. **Handbook of Veterinary Pain Management**. 2015.

GHISELLI, G. **Avaliação das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. 150f. Dissertação (mestrado em farmácia) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006

GIGER, W.; ALDER, A. C.; GOLET, E. M.; *et al.* Occurrence and Fate of Antibiotics as Trace Contaminants in Wastewaters, Sewage Sludges, and Surface Waters. **Chimia International Journal for Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 485–491, 2006.

GOBBO, S. R. **Uso do DDT: um perigo eminente para a saúde humana. Projeto qualidade da água**, 2016.

GODOY, A. A.; KUMMROW, F.; AUGUSTO, P.; PAMPLIN, Z. Occurrence , ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment - A review *Chemosphere Occurrence , ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues i*. **Chemosphere**, v. 138, n. 11, p. 281–291, 2015.

GONÇALVES, V. D.; FERNANDES, C. V. S. Variabilidade espaço-temporal de parâmetros de qualidade da água ao longo de seção de monitoramento do rio Iguaçu. **Revista em Agronegocio e Meio Ambiente**, v. 10, n. 2, p. 533–553, 2017.

GONZALEZ, M.; CARLOS, J.; HERNANDEZ, A. Antibiotic and synthetic growth promoters in animal diets : Review of impact and analytical methods. **Food Control**, v. 72, p. 255–267, 2017.

GORMLEY, Á.; POLLARD, S.; ROCKS, S. **Guidelines for Environmental Risk Assessment and Management - Green Leaves III**. 2011.

GRAY, P. B.; MCHALE, T. S.; CARRÉ, J. M. A review of human male field studies of hormones and behavioral reproductive effort. **Hormones and Behavior**, v. 91, p. 52–67, 2017.

GRENNI, P.; ANCONA, V.; BARRA CARACCILOLO, A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 25–39, 2018.

GUILHOTO, J. J. M.; AZZONI, C. R.; SILVEIRA, F. G.; *et al.* **Pib da agricultura familiar: Brasil-Estados**. 2007.

HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J. F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 68, p. 1–11, 2015.

HAN, C.; XIA, B.; CHEN, X.; *et al.* Determination of four paraben-type preservatives and three benzophenone-type ultraviolet light filters in seafoods by LC-QqLIT-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1199–1207, 2016.

- HAN, S.; CHOI, KYUNGHO; KIM, J.; *et al.* Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. **Aquatic Toxicology**, v. 98, n. 3, p. 256–264, 2010.
- HANNA, N.; SUN, P.; SUN, Q.; *et al.* Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China : Its potential for resistance development and ecological and human risk. **Environment International**, v. 114, n. February, p. 131–142, 2018.
- HAO, R.; XIAO, X.; ZUO, X.; NAN, J.; ZHANG, W. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 137–145, 2012.
- HECK, A. Fatores que influenciam o desenvolvimento dos leitões na recria e terminação Factors that influence the development of growing and finishing pigs, **Acta Scientiae Veterinariae**, v. 37, n.1, 2009.
- HECK, A. Immunocastration in swine: a practical approach. London swine conference – **Exploring the Future**, p. 135–141, 2011.
- HEITZMAN, R. J. The absorption, distribution and excretion of anabolic agents. **Journal of animal science**, v. 57, n. 1, p. 233–238, 1983.
- HENN, A. **Avaliação de dois sistemas de manejo de dejetos em uma pequena propriedade produtora de suínos: condição de partida**. 2005. 130 f. Dissertação (mestrado em engenharia ambiental) apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- HIGGINS, C. P.; PAESANI, Z. J.; ABBOTT CHALEW, T. E.; HALDEN, R. U.; HUNDAL, L. S. Persistence of triclocarban and triclosan in soils after land application of biosolids and bioaccumulation in *Eisenia foetida*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 556–563, 2011.
- HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 109–118, 1999.
- HM TREASURY. **Appraisal and Evaluation in Central Government**. 2003.
- HOESE, A.; CLAY, S. A.; CLAY, D. E.; *et al.* Chlortetracycline and tylosin runoff from soils treated with antimicrobial containing manure. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 44, p. 371–378, 2009.
- HONG, S.; CANDELONE, J.; PATTERSON, C. C.; BOUTRONT, C. F. History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice Author (s): Sungmin Hong , Jean-Pierre Candelone , Clair C . Patterson and Claude F . Boutron Published by : American Association for the Advancement. **American Association for the Advancement of Science**, v. 272, n. 5259, p. 246–249, 1996.
- HOUTMAN, C. J.; VAN OOSTVEEN, A. M.; BROUWER, A.; LAMOREE, M. H.; LEGLER, J. Identification of estrogenic compounds in fish bile using bioassay-directed fractionation. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 23, p. 6415–6423, 2004.
- HUEZA, I. M. Farmacologia das aves : o uso de medicamentos anti- inflamatórios em aves silvestres. **Ars veterinaria**, v. 24, n. 1, p. 15–24, 2008.
- HUTCHINSON, J. A.; BURHOLT, S.; HAMLEY, I. W. Peptide hormones and lipopeptides: from self-assembly to therapeutic applications. **Journal of Peptide Science**, v. 23, n. 2, p. 82–94, 2017.

IAPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Caderno estatístico município de Pirai do Sul**. 2018.

IAPAR – Instituto Tecnológico do Paraná. **Caderno estatístico município de pirai do sul**. 2018.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção pecuária** 2015.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores IBGE** p. 14–49, 2016a.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**, 2016b.

ICMBIO - Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Plano de manejo floresta nacional de pirai do sul - Paraná**. 2016.

IDE, A. H. **Ocorrência e avaliação da remoção de produtos farmacêuticos por duas estações de tratamento de esgotos**. 2014. 47 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase em Química Ambiental), apresentado ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014

IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; MARQUES, M. Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, 2013.

IDS – Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável de 2015**. 2016

IGBEDIOH, S. O. Effects of agricultural pesticides on humans, animals, and higher plants in developing countries. **Archives of environmental health**, v. 46, n. 4, p. 218–24, 2010.

INPE - Instituto nacional de pesquisas espaciais. **Atlas dos municípios da mata atlântica**. 2011.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=tempo2/verProximosDias&code=4104907>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2019

IAPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Caderno estatístico município de castro**, 2018.

IPEA - Instituto Internacional de Nutrição de Plantas. **Manual internacional de fertilidade do solo**. 2017

IPNI - International Plant Nutrition Institute. **Três formas de fertilizantes nitrogenados e o futuro**. 2017.

JONKERS, N.; SOUSA, A.; GALANTE-OLIVEIRA, S. Occurrence and Sources of Selected Phenolic Endocrine Disruptors in Ria de Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro , Portugal, **Environ Sci Pollut Res**, n. 5, 2014.

JULIANO, C.; MAGRINI, G. Cosmetic Ingredients as Emerging Pollutants of Environmental and Health Concern. A Mini-Review. **Cosmetics**, v. 4, n. 2, p. 11, 2017.

JUNG, H. B. Nutrients and Heavy Metals Contamination in an Urban Estuary of Northern New Jersey. **Geosciences**, v. 7, p. 21, 2017.

KARPUZOGLU, E.; HOLLADAY, S. D.; JR, R. M. G. Parabens : Potential impact of Low-Affinity Estrogen receptor Binding chemicals on Human health **Journal of Toxicology and**

Environmental Health, Part B : Critical Reviews Parabens : Potential impact of Low-Affinity Estrogen receptor Binding chemicals, n. 6, 2013.

KAWANO, D. F.; PEREIRA, L. R. L.; UETA, J. M.; FREITAS, O. DE. Acidentes com os medicamentos: como minimizá-los? **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 4, p. 487–495, 2006.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. **Ecological Indicators**, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2008.

KHAN, M. N. Eutrophication: Challenges and Solutions. **Eutrophication: Causes, Consequences and Control**, v. 1, n. 1, p. 16, 2015.

KIBRIA, G. Pesticides and Its Impact on Environment, Biodiversity and Human Health- A Short Review, **Pollution and Climate Change Impacts**, n. 10, 2014, 2016.

KILLEEN, A.; EVSIKOVA, C. M. DE. Effects of sub-lethal teratogen exposure during larval development on egg laying and egg quality in adult *Caenorhabditis elegans*, **F1000Research**, v. 2025, n. 5, p. 1–8, 2017.

KIM, J. W.; RAMASWAMY, B. R.; CHANG, K. H.; ISOBE, T.; TANABE, S. Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 1218, n. 22, p. 3511–3520, 2011.

KNOX, R. V. Recruitment and selection of ovarian follicles for determination of ovulation rate in the pig. **Domestic Animal Endocrinology**, v. 29, p. 385–397, 2005.

KOLAR, B.; FINIZIO, A. Assessment of environmental risks to groundwater ecosystems related to use of veterinary medicinal products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, p. 1–7, 2017.

KRAMER, R. D. **Avaliação do desempenho ambiental de uma ete considerando a presença dos contaminantes emergentes**. 2016. 204 f. Tese (doutorado em engenharia de recursos hídricos e ambiental), apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

KRANENDONK, G.; VAN DER MHEEN, H.; FILLERUP, M.; HOPSTER, H. Social rank of pregnant sows affects their body weight gain and behavior and performance of the offspring. **Journal of Animal Science**, v. 85, n. 2, p. 420–429, 2007.

KRÜGER, R. A. **Análise da Toxicidade e da Genotoxicidade de agrotóxicos utilizados na agricultura utilizando bioensaios com *Allium cepa***. 2009. 48 f. Dissertação (mestrado em qualidade ambiental) apresentado ao Programa De Pós Graduação Em Qualidade Ambiental, Centro Universitario Feevale, Novo Hamburgo, 2009.

KUMMERER, K. **Introduction: Pharmaceuticals in the Environment. Pharmaceuticals in the Environment; Sources, Fate, Effects, and Risks**, 2001.

KUMWIMBA, M. N.; ZHU, B. Effectiveness of Vegetated Drainage Ditches for Domestic Sewage Effluent Mitigation. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 98, n. 5, p. 682–689, 2017.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. 2004.

LENTEREN, J. VAN; LOOMANS, A. J. M. Environmental impact of invertebrates for biological control of arthropods: methods and risk assessment. **Environmental Risk Assessment**, p. 254–272, 2006.

- LI, W.; GAO, L.; SHI, Y.; *et al.* Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 262–270, 2016.
- LINDEN, R.; ANTUNES, M.; HEINZELMANN, L.; *et al.* Caffeine as an indicator of human fecal contamination in the Sinos River: a preliminary study. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 2 suppl, p. 81–84, 2015.
- LIU, J.-L.; WONG, M. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. **Environment international**, v. 59C, p. 208–224, 2013.
- LÓPEZ-SERNA, R.; JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; PETROVI, M. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. **Environmental Pollution**, v. 174, p. 305–315, 2013.
- LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.
- LUZ, T. C. B.; ROZENFELD, S.; LOPES, C. S.; FAERSTEIN, E. Fatores associados ao uso de antiinflamatórios não esteróides em população de funcionários de uma universidade no Rio de Janeiro: Estudo Pró-Saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 9, n. 4, p. 514–526, 2006.
- LYSTRUP, L. R. M.; MC, U.; LEGGIT, C. O. L. J. C. Caffeine toxicity due to supplement use in caffeine — naïve individual: a cautionary tale. **Military medicine**, v. 180, n. 8, p. 936–940, 2018.
- MA, M.; RAO, K.; WANG, Z. Occurrence of estrogenic effects in sewage and industrial wastewaters in Beijing, China. **Environmental Pollution**, v. 147, p. 331–336, 2007.
- MACHADO, K. S.; AZEVEDO, J. C. R.; BRAGA, M. C. B.; FERREIRA, P. AL; FIGUEIRA, R. Environment Pollution and Climate Change Distribution and Characterization of Sex Hormones in Sediment and Removal Estimate by Sewage Treatment Plant in South Brazil. **Environment Pollution and Climate Change**, v. 1, n. 2, p. 1–8, 2017.
- MACHINSKI JUNIOR, M.; BENINI, A.; NETTO, D. P.; *et al.* **Medicamentos Veterinários Utilizados na Avicultura de Postura no Estado do Paraná. PAMvet-PR**, 2005.
- MADIKIZELA, L. M.; MUTHWA, S. F.; CHIMUKA, L. Determination of triclosan and ketoprofen in river water and wastewater by solid phase extraction and high performance liquid chromatography. **South African Journal of Chemistry**, v. 67, p. 143–150, 2014.
- MAHADIK, D. B.; RAO, A. V.; RAO, A. P.; *et al.* Effect of concentration of trimethylchlorosilane (TMCS) and hexamethyldisilazane (HMDZ) silylating agents on surface free energy of silica aerogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 298–302, 2011.
- MAHMOOD, I.; IMADI, S. R.; SHAZADI, K.; GUL, A.; HAKEEM, K. R. Effects of Pesticides on Environment. **Plant, Soil and Microbes**, v. 1, 12 p. 1–366, 2016.
- MALONE, G. W. Nutrient Enrichment in integrated Broiler Production Systems. **Poultry Science**, v. 71, n. 7, p. 1117–1122, 1992.
- MAPA - Ministerio da agricultura pecuária e abastecimento. **Suinocultura de baixa emissão de carbono tecnologias de produção mais limpa e aproveitamento econômico dos resíduos da produção de suínos**. Brasília, 2016.

- MAPA - Associação Brasileira De Proteína Animal. **Relatórios anuais 2017**. Disponível em: http://abpabr.com.br/storage/files/versao_final_para_envio_digital_1925a_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web1.pdf. Acesso em 07 ago. 2018.
- MARONEZE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; VIEIRA, J. G.; QUEIROZ, M. I.; JACOB-LOPES, E. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.
- MARTIN RUEL, S.; ESPERANZA, M.; CHOUBERT, J. M.; *et al.* On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 12, p. 2970–2978, 2010.
- MASZKOWSKA, J.; STOLTE, S.; KUMIRSKA, J.; *et al.* Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 1122–1126, 2014.
- MAURER, M. Ñ.; ESCHER, B. I.; RICHLE, P.; SCHAFFNER, C.; ALDER, A. C. Elimination of β -blockers in sewage treatment plants. **Water research**, v. 41, p. 1614–1622, 2007.
- MCBEAN, E. A.; SALSALI, H.; BHATTI, M. A.; HUANG, J. J. Beta-Blockers and Antidepressants: Contributions to Municipal Wastewaters from Hospitals and Residential Areas. **Environmental Science and Public Health**, v. 2, n. 3, p. 144–159, 2018.
- MELO, DANIELA OLIVEIRA; RIBEIRO, ELIANE; STORPIRTIS, S. A importância e a história dos estudos de utilização de medicamentos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2003, p. 475–485, 2006.
- MELO, M. S. DE; MORO, R. S.; GUIMARÃES, G. B. **Patrimônio natural dos campos gerais do Paraná**, Ponta Grossa, 2014.
- MENDES, A. A. **Panorama da avicultura nacional e perspectivas do setor**. Associação Brasileira de Proteína Animal - ABPA, 2014.
- MENDES, F. R.; LEITE, P. R. DE S. DA C.; FERREIRA, L. L.; LACERDA, M. J. R.; ANDRADE, M. A. Utilização de antimicrobianos na avicultura. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 10, p. 2352–2389, 2013.
- MIGLIORE, L.; COZZOLINO, S.; FIORI, M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. **Chemosphere**, v. 52, p. 1233–1244, 2003.
- MIZUKAWA, A. **Contaminantes emergentes em um país emergente: avaliação de risco**. 2016. 204 f. Tese (doutorado em engenharia de recursos hídricos e ambiental), apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- MÜNZE, R.; HANNEMANN, C.; POLINAORLINSKIY; *et al.* Pesticides from wastewater treatment plant effluents affect invertebrate communities. **Science of the Total Environment**, v. 599–600, n. November, p. 387–399, 2017.
- MUSEE, N. Environmental risk assessment of triclosan and triclocarban from personal care products in South Africa. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 827–838, 2018.
- NIKANOROV, A. M.; BRAZHNIKOVA, L. V. **Water Chemical Composition of Rivers, Lakes and Wetlands**, 1989.
- NILSEN, E.; ZAUGG, S.; ALVAREZ, D.; *et al.* Science of the Total Environment Contaminants of legacy and emerging concern in largescale suckers (*Catostomus macrocheilus*) and the foodweb in the lower Columbia. **Science of the Total Environment**, v. 484, p. 344–352, 2014.

- NIU, J.; ZHANG, L.; LI, Y.; *et al.* Effects of environmental factors on sulfamethoxazole photodegradation under simulated sunlight irradiation: Kinetics and mechanism. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 6, p. 1098–1106, 2013.
- NOVAIS, C.; COQUE, T. M.; FERREIRA, H.; SOUSA, C.; PEIXE, L. Environmental Contamination with Vancomycin-Resistant Enterococci from Hospital Sewage in Portugal. **Society**, v. 71, n. 6, p. 3364–3368, 2005.
- NUNES, B. Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas. **Revista Captar: Ciência e Ambiente para Todos**, v. 2, n. 1, p. 9–20, 2010.
- NUNES, B. B. S.; XAVIER, A. A. DE P.; KOVALESKI, J. L.; MICHALOSKI, A. O.; OLIVEIRA, K. A. Gestão de Resíduos na Indústria Alimentícia no Brasil : Uma Revisão de Literatura das metodologias aplicadas . Waste Management in the Food Industry in Brazil : A Literature. **VII Congresso brasileiro de engenharia de produção**, 2017.
- OGBEIDE, O.; TONGO, I.; EZEMONYE, L. Risk assessment of agricultural pesticides in water , sediment , and fish from Owan River , Edo State , Nigeria. **Environ Monit Assess**, p. 653–679, 2015.
- OLIVEIRA, R.; DOMINGUES, I.; GRISOLIA, C. K.; SOARES, A. M. V. M. Effects of triclosan on zebrafish early-life stages and adults. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 16, n. 6, p. 679–688, 2009.
- OLIVEIRA, D. P. DE; RIBEIRO, E. C.; UMBUZEIRO, G. DE A.; *et al.* Protocolo para Derivação de Critérios de Qualidade da Água para o consumo humano no Brasil. **Sociedade Brasileira de mutagênese Carcinogênese e Teratogênese Ambiental - SBMCTA**, p. 1–24.
- OSTRENSKY, A.; BORGHETTI, J. R.; AUTORES, D. S. **Aqüicultura no Brasil: o desafio é crescer**. Brasília, 2008.
- PACÁKOVÁ, V.; LOUKOTKOVÁ, L.; BOSÁKOVÁ, Z.; ŠTULÍK, K. Analysis for estrogens as environmental pollutants - A review. **Journal of Separation Science**, v. 32, n. 5–6, p. 867–882, 2009.
- PADILHA, T. Resistência antimicrobiana x produção animal: uma discussão internacional. **Artigos Embrapa**, 2000.
- PADILHA, M. C. **Cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas aplicada ao estudo de agentes anabólicos e candidatos a fármacos moduladores de receptores dopaminérgicos em fluidos biológicos**. 2007. f. 180. Tese (Doutorado Química Orgânica) apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- PALENSKE, N. M.; NALLANI, G. C.; DZIALOWSKI, E. M. Physiological effects and bioconcentration of triclosan on amphibian larvae. **Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology**, v. 152, n. 2, p. 232–240, 2010.
- PARANÁ- Instituto das águas do Parara. **Atlas de Recursos Hídricos do Estado do Paraná**. 2019. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/>. Acessado: 30/11/2019.
- PARK, N.; BATTAGLIN, W. A.; BRADLEY, P. M.; *et al.* Science of the Total Environment Pharmaceuticals , hormones , pesticides , and other bioactive contaminants in water , sediment , and tissue from Rocky Mountain. **Science of the Total Environment**, v. 643, p. 651–673, 2018.

- PEREIRA, A. C. A.; GARCIA, M. L. tratamento de efluentes (ETE) de indústria alimentícia no solo : estudo de caso. **Eng Sanit Ambient**, v. 22, n. 3, p. 531–538, 2017.
- PESSOA, G. P.; DE SOUZA, N. C.; VIDAL, C. B.; *et al.* Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 288–295, 2014.
- PETERSON, R. K. D. Comparing ecological risks of pesticides: the utility of a Risk Quotient ranking approach across refinements of exposure. **Pest Management Science**, v. 62, p. 46–56, 2006.
- PICKFORD, D. B.; MORRIS, I. D. Effects of Endocrine-Disrupting Contaminants on Amphibian Oogenesis : Methoxychlor Inhibits Progesterone-Induced Maturation of *Xenopus laevis* Oocytes in Vitro. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 4, p. 285–292, 1999.
- PINHEIRO, A.; ALVES, T. C.; KAUFMANN, V. Antibióticos veterinários e hormônios em águas em área de aplicação de dejetos da suinocultura. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 639–646, 2015.
- PLUCIENNIK-KOROPCZUK, E. Non-steroid anti-inflammatory drugs in municipal wastewater and surface waters. **Civil and environmental engineering reports**, v. 14, n. 1, p. 63–74, 2014.
- POTTER, R. O.; CARVALHO, A. P.; FASOLO, P. J.; *et al.* **Caracterização dos Solos do Município de Pirai do Sul, PR**. Rio de Janeiro, 2002.
- POUNDS, N.; MACLEAN, S.; WEBLEY, M.; PASCOE, D.; HUTCHINSON, T. Acute and chronic effects of ibuprofen in the mollusc *Planorbis carinatus* (Gastropoda: Planorbidae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, n. 1, p. 47–52, 2008.
- PURDOM, C. E.; HARDIMAN, P. A.; BYE, V. J.; *et al.* Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. **Chemistry and Ecology**, v. 8, n. 12, p. 275–285, 1994.
- RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. **Anal Bioanal Chem**, v. 387, p. 1365–1377, 2007.
- RAMIL, M.; EL AREF, T.; FINK, G.; SCHEURER, M.; TERNES, T. A. Fate of beta blockers in aquatic-sediment systems: Sorption and biotransformation. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 962–970, 2010.
- REGITANO, J. B.; MARQUES, R.; LEAL, P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal, **R. Bras. Ci. Solo**, v. 34 n. 1, p. 601–616, 2010.
- REZKA, P.; BALCERZAK, W. the Occurrence of Selected Hypolipidemic Drugs in the Aquatic Environment. **Technical transactions environment engineering**, v. 1, p. 103–110, 2015.
- RHIND, S. M. Anthropogenic pollutants: a threat to ecosystem sustainability? **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 364, n. 1534, p. 3391–3401, 2009.
- RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology and Innovation**, v. 8, p. 40–56, 2017.
- REISNER, B. S.; SHAW, S.; HUBER, M. E.; *et al.* Comparison of three methods to recover vancomycin resistant enterococci (vre) from perianal and environmental samples collected. **Infect Control Hosp Epidemiol**, v. 21, n. 12, 2014.

- ROBERTS, J.; KUMAR, A.; DU, J.; *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 1625–1637, 2016.
- ROSAL, R.; RODEA-PALOMARES, I.; BOLTES, K.; *et al.* Ecotoxicity assessment of lipid regulators in water and biologically treated wastewater using three aquatic organisms. **Environ Sci Pollut Res**, v. 17, p. 135–144, 2010.
- ROWBOTHAM, S. E.; CAVAYE, D.; JAEGGI, R.; *et al.* Fenofibrate in the management of AbdoMinal aortic aneurysm (FAME): Study protocol for a randomised controlled trial. **Trials**, v. 18, n. 1, p. 1–8, 2017.
- SABRI, N. A.; SCHMITT, H.; VAN DER ZAAN, B.; *et al.* Prevalence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a wastewater effluent-receiving river in the Netherlands. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 11, p. 1–11, 2018.
- SAMUEL, C.; EMMANUEL, I. N. Octanol / water partition coefficient and bioaccumulation index of bonny light crude oil in cat fish *clarias agboyiensis* in laboratory-dosed sediments. **Animal Research International**, v. 3, p. 422–425, 2006.
- SÁNCHEZ-BAYO, F.; BASKARAN, S.; KENNEDY, I. R. Ecological relative risk (EcoRR): Another approach for risk assessment of pesticides in agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 91, n. 1–3, p. 37–57, 2002.
- SANDOVAL, P.; TROMBETA, T. D.; MATTOS, B. O. DE. **Manual de Criação de Peixes em Tanques-Rede**. Brasília, 2013.
- SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants . A case study : Seville city (Spain). **Environment International**, v. 33, p. 596–601, 2007.
- SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; *et al.* Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 45–95, 2010.
- SANTOS, M. M. DOS; BREHM, F. DE A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. DE. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 21, n. 3, p. 603–617, 2016.
- SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use , sales , exposure pathways , occurrence , fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, p. 725–759, 2006.
- SETHI, A. K.; AL-NASSIR, W. N.; NERANDZIC, M. M.; DONSKEY, C. J. Skin and Environmental Contamination With Vancomycin-Resistant Enterococci in Patients Receiving Oral Metronidazole or Oral Vancomycin Treatment for *Clostridium difficile* –Associated Disease. **Infection Control and Hospital Epidemiology**, v. 30, n. 1, p. 13–17, 2009.
- Schauss, K.; A. Focks, H.; Heuer, A.; Kotzerke, H.; Schmitt, S.; Thiele-Bruhn, K.; Smalla, B.; Wilke, M.; Matthies, W.; Amelung, J.; Klasmeier, M. Schlöter. Analysis , fate and effects of the antibiotic sulfadiazine in soil ecosystems. **Trends in Analytical Chemistry** , v. 28, n. 5, 2009.
- SCHNEIDER, F.; REHFELDT, C.; KANITZ, W. Effects of treating young boars with a GnRH depot formulation on endocrine functions , testis size , boar taint , carcass composition and muscular structure. **Animal Reproduction Science**, v. 50, p. 69-78, 1998.

SCHUMMER, C.; DELHOMME, O.; APPENZELLER, B. M. R.; WENNIG, R.; MILLET, M. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. **Talanta**, v. 77, n. 4, p. 1473–1482, 2009.

STAMATIS, N.; HELA, D.; KONSTANTINO, I. K. Pesticide inputs from the sewage treatment plant of Agrinio to River Acheloos, western Greece : Occurrence and removal Pesticide inputs from the sewage treatment plant of. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 5, p. 1098–1105, 2010.

SCIPIONI, B.; SALGADO, L. D.; FILIPPE, T. C.; KRAMER, R. D.; AZEVEDO, J. C. R. DE. Impactos antrópicos no complexo estuarino- lagunar de cananéia-iguape. **XXII simposio brasileiro de recursos hídricos**, 2017.

SCOTT, R. P. W. **Principles and practice of chiropractic**. 2003.

Secretário de estado do meio ambiente e recursos hídricos - SEMA. **Diagnóstico da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi**. 2009.

SHANMUGAM, G.; SAMPATH, S.; SELVARAJ, K. K.; LARSSON, D. G. J.; RAMASWAMY, B. R. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in Indian rivers. **Environ Sci Pollut Res**, v. 6, p. 1–11, 2013.

SHARPE, R. M. Environmental/lifestyle effects on spermatogenesis. Philosophical transactions of the Royal Society of London. **Series B, Biological sciences**, v. 365, n. 1546, p. 1697–1712, 2010.

SHIFRIN, N. **The Historical context for Examining Industrial Pollution**. 2014.

SINDAG - Sindicato Nacional das Empresas de Aviação Agrícola. **Frota Brasileira De Aeronaves Agrícolas**, 2018

SIDDIQUE, S.; KUBWABO, C.; HARRIS, S. A. Review article A review of the role of emerging environmental contaminants in the development of breast cancer in women. **Emerging Contaminants**, v. 2, n. 4, p. 204–219, 2016.

SILVA, R.; LEITE, C.; VILELA, S. Water contamination by endocrine disruptors : Impacts , microbiological aspects and trends for environmental protection. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 546–559, 2018.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo, 2006.

SPADOTO, M. **Avaliação dos efeitos dos parabenos sobre organismos aquáticos e comparação de sensibilidade de espécies**. 2017. F. 112. Tese (Doutor em Ciências Engenharia Ambiental) apresentado a Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade De São Paulo, São Paulo, 2017.

SPENCE. Using Caffeine as a Water Quality Indicator in the Ambient Monitoring Program for Third Fork Creek Watershed, Durham, North Carolina. **Environmental Health Insights**, v. 9, p. 29, 2015.

STALLING, D. L.; GEHRKE, C. W.; ZUMWALT, R. W. A new silylation reagent for amino acids bis (trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA). **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 31, n. 4, p. 616–622, 1968.

STINGELIN, G. M. Estratégias terapêuticas para o controle do complexo de doenças respiratórias dos suínos. Giovani. **III Simpósio Internacional de Sanidade e Produção de Suínos**, p. 105–116, 2019.

SZULTKA-MLYNSKA, M.; BUSZEWSKI, B. Study of in-vitro metabolism of selected antibiotic drugs in human liver microsomes by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 29, p. 8273–8287, 2016.

THIELE-BRUHN, S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils ± a review. **J. Plant Nutr. Soil Sci**, v. 166, n. 2, p. 145-167, 2003.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Fate in the Environment and Perspectives in the Treatment of Public Water Supply. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1144–1159, 2014.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia ciência e aplicação**. 2o ed. Porto Alegre, 2001.

TUFFI, S. L.D.; FERREIRA, F.A.; BARROS, N.F; SIQUEIRA, C.H.; SANTOS, I.C. Exsudação radicular do glyphosate por *Brachiaria decumbens* e seus efeitos em plantas de eucalipto e na respiração microbiana do solo. **Planta Daninha**, v. 23, n. 1, p. 143–152, 2005.

USDA – United States Department Of Agriculture. **Interagency Agricultural Projections Committee**. 2013

VELJANOSKA-SARAFILOSKA, E. M.; JORDANOSKI, M.; STAFILOV, T. Presence of DDT metabolites in water, sediment and fish muscle tissue from Lake Prespa, Republic of Macedonia. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 48, n. 7, p. 548–558, 2013.

VELJANOSKA-SARAFILOSKA, E. M.; STAFILOV, T. Comparison of the presence of Ddt metabolites in sediments and fish from Lakes Ohrid, Prespa and Dojran. **Acta Zoologica Bulgarica**, v. 64, n. SUPPL.4, p. 215–222, 2012.

VIANA, D. D. B. **Avaliação de Riscos Ambientais em Áreas Contaminadas: uma proposta metodológica**. 2010. f. 162. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

VON SPERLING, M. (1996). **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 2.ed. Belo Horizonte: UFMG, 1996

VON SPERLING, M. (2005). **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3.ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 4, p. 5–9, 2018.

WANG, W.; KANNAN, K. Fate of Parabens and Their Metabolites in Two Wastewater Treatment Plants in New York State, United States. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 3, p. 1174–1181, 2016.

WANG, Y.; WANG, X.; LI, M.; *et al.* Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) from Municipal Waste Water with Integrated Membrane Systems, MBR-RO/NF. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 2, p. 269, 2018.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; KOLPIN, D. W.; COSTANZO, S. D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed : From wastewater to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2711–2723, 2008.

WATSON, R. R. (RONALD R.; MEESTER, F. DE. **Handbook of Lipids in Human Function : Fatty Acids**: North West University collections. 2016.

- WEE, S. Y.; ARIS, A. Z.; YUSOFF, F. M.; PRAVEENA, S. M. Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. **Science of the Total Environment**, v. 671, p. 431–442, 2019.
- WEISS, F. T.; LEUZINGER, M.; ZURBRÜGG, C.; EGGEN, R. I. L. Veterinary and Human Health Care Pollutants. **Chemical Pollution in Low- and Middle-Income Countries**, p. 41–66, 2013.
- WERNER, S. L.; FURLONG, E. T. Determination of Pesticides in Water by SPE and LC / MS / MS in Both Positive and Negative Ion Modes Application. **Agilent Technologies**, p. 1–12, 2008.
- WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, n. 3-4, p. 202-222, 2000.
- WHELTON, P. K.; CAREY, R. M.; ARONOW, W. S.; *et al.* **Guideline for the Prevention, Detection, Evaluation, and Management of High Blood Pressure in Adults**. 2017.
- WILLIAMS, G. M.; KROES, R.; MUNRO, I. C. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 31, n. 2, p. 117–165, 2000.
- WIMALAWANSA, S. A.; WIMALAWANSA, S. J. Agrochemical-Related Environmental Pollution: Effects on Human Health. **Global journal of biology, agriculture & health sciences**, v. 3, n. 3, p. 72–83, 2014.
- WUTTKE, W.; JARRY, H.; SEIDLOVA-WUTTKE, D. Definition, classification and mechanism of action of endocrine disrupting chemicals. **Hormones**, v. 9, n. 1, p. 9–15, 2010.
- XU, J.; XU, Y.; WANG, H.; *et al.* Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. **Chemosphere**, v. 119, p. 1379–1385, 2015.
- XU, P.; ZHOU, X.; XU, D.; *et al.* Contamination and risk assessment of estrogens in livestock manure: A case study in Jiangsu Province, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, 2018.
- XUE, J.; KANNAN, K. Accumulation profiles of parabens and their metabolites in fish, black bear, and birds, including bald eagles and albatrosses. **Environment International**, v. 94, p. 546–553, 2016.
- XUE, J.; SASAKI, N.; ELANGO VAN, M.; DIAMOND, G.; KANNAN, K. Elevated Accumulation of Parabens and their Metabolites in Marine Mammals from the United States Coastal Waters. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 20, p. 12071–12079, 2015.
- YAMAMOTO, H.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; *et al.* Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. **Science of the Total Environment**, v. 410–411, p. 102–111, 2011.
- YANG, L. H.; YING, G. G.; SU, H. C.; *et al.* Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1201–1208, 2008.
- YUAN, X.; LI, T.; ZHOU, L.; ZHAO, X. Characteristics and Risk Assessment of Estrogenic Compounds in Rivers of Southern Jiangsu Province, China. **IERI Procedia**, v. 9, p. 176–184, 2014.

YUEH, M.-F.; TUKEY, R. H. Triclosan: A Widespread Environmental Toxicant with Many Biological Effects. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 56, n. 1, p. 251–272, 2016.

ZAMARATSKAIA, G.; RYDHMER, L.; ANDERSSON, H. K.; LUNDSTR, K. Long-term effect of vaccination against gonadotropin-releasing hormone , using Improvac TM , on hormonal profile and behaviour of male pigs. **Animal Reproduction Science**, v. 108, n. 7, p. 37–48, 2008.

ZAMBERLAN, J. F.; ZAMBERLAN, C. O.; JR, V. F. S.; GOMES, C. M.; KNEIPP, J. M. Produção e manejo agrícola : impactos e desafios para sustentabilidade ambiental. **Eng Sanit Ambient**, p. 95–100, 2014.

ZENG, H.; FU, X.; LIANG, Y. Risk assessment of an organochlorine pesticide mixture in the surface waters of Qingshitian Reservoir in Southwest China. **Royal society of chemistry**, v. 8, p. 17797–17805, 2018.

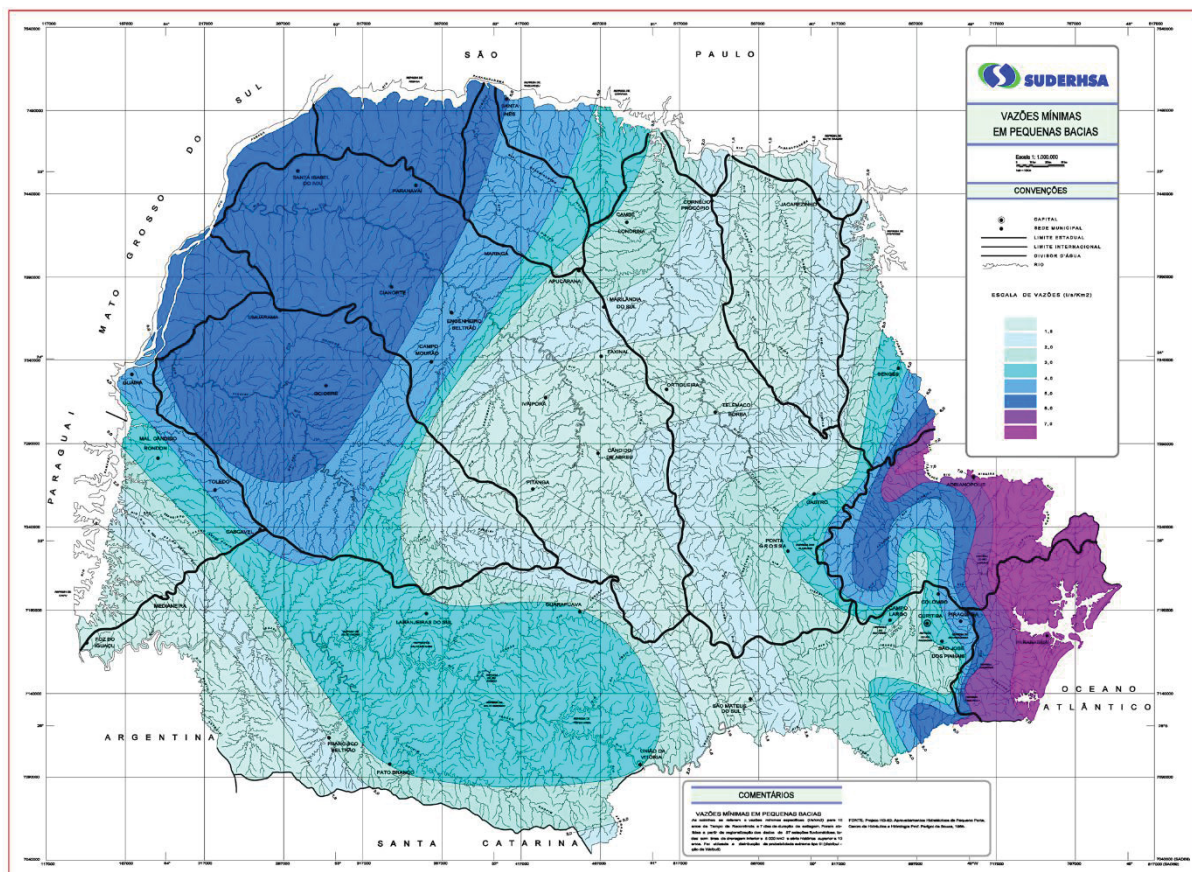
ZHANG, X.; ZHAO, H.; DU, J.; *et al.* Occurrence , removal , and risk assessment of antibiotics in 12 wastewater treatment plants from Dalian , China. **Environ Sci Pollut Res**, v. 62 , n. 5, p. 1–10, 2017.

ZHANG, Z.; REN, N.; LI, Y. F.; *et al.* Determination of benzotriazole and benzophenone UV filters in sediment and sewage sludge. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 9, p. 3909–3916, 2011.

ZOBIOLE, L. H. S.; KREMER, R. J.; OLIVEIRA, R. S.; CONSTANTIN, J. Glyphosate affects micro-organisms in rhizospheres of glyphosate-resistant soybeans. **Journal of Applied Microbiology**, v. 110, n. 1, p. 118–127, 2011.

ZUBLENA, J. P.; BARKER, J. C.; CARTER, T. A. **Poultry Manure as a Fertilizer Source**. North Carolina Cooperative Extension Service, 1997.

Anexo 1



Fonte: Paraná, (2019)